

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 6 月 17 日 (17.06.2004)

PCT

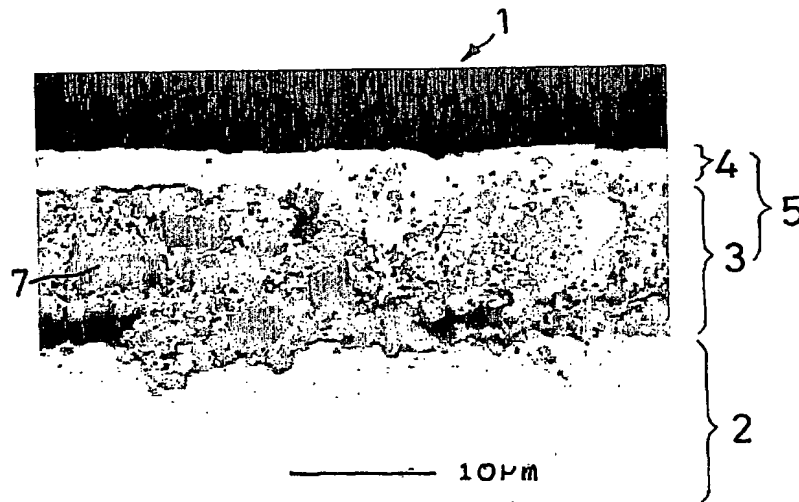
(10) 国際公開番号
WO 2004/051768 A1

- (51) 国際特許分類: H01M 4/02, 4/38, 4/64, 4/04, 10/40
特願2003-290726 2003 年 8 月 8 日 (08.08.2003) JP
特願 2003-360938
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/015044 2003 年 10 月 21 日 (21.10.2003) JP
(22) 国際出願日: 2003 年 11 月 25 日 (25.11.2003) (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井金属
鉱業株式会社 (MITSUI MINING & SMELTING CO.,
LTD.) [JP/JP]; 〒141-8584 東京都品川区大崎 1 丁目
1 1 番 1 号 Tokyo (JP).
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語 (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 武者 信一
(MUSHA, Shinichi) [JP/JP]; 〒362-0021 埼玉県上尾
市原市 1 3 3 3-2 三井金属鉱業株式会社総合研
究所内 Saitama (JP). 本田 仁彦 (HONDA, Hitohiko)
[JP/JP]; 〒362-0021 埼玉県上尾市原市 1 3 3 3-2
三井金属鉱業株式会社総合研究所内 Saitama (JP).
坂口 善樹 (SAKAGUCHI, Yoshiki) [JP/JP]; 〒362-0021

[続葉有]

(54) Title: NEGATIVE ELECTRODE FOR NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY CELL AND METHOD FOR
MANUFACTURE THEREOF, AND NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY CELL

(54) 発明の名称: 非水電解液二次電池用負極及びその製造方法並びに非水電解液二次電池



(57) Abstract: A negative electrode for a non-aqueous electrolyte secondary cell, characterized in that it comprises a current collector and, formed on a surface or both surfaces thereof, an active material structure containing an electroconductive material being low in the capability of forming a compound with lithium, and said active material structure comprises 5 to 80 wt % of active material particles containing a material having high capability for forming a compound with lithium. The above active material structure preferably comprises an active material layer containing the above active material particles and a surface-covering layer being present on the active material layer.

(57) 要約: 集電体の片面又は両面上に、リチウム化合物の形成能の低い導電性材料を含む活物質構造体が形成されており、該活物質構造体中にリチウム化合物の形成能の高い

[続葉有]

WO 2004/051768 A1



埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業株式会社総合研究所内 Saitama (JP). 安田 清隆 (YASUDA,Kiyotaka) [JP/JP]; 〒362-0021 埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業株式会社総合研究所内 Saitama (JP). 茂出木 暁宏 (MODEKI,Akihiro) [JP/JP]; 〒362-0021 埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業株式会社総合研究所内 Saitama (JP). 松島 智善 (MATSUSHIMA,Tomoyoshi) [JP/JP]; 〒362-0021 埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業株式会社総合研究所内 Saitama (JP). 田口 丈雄 (TAGUCHI,Takeo) [JP/JP]; 〒362-0021 埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業株式会社総合研究所内 Saitama (JP). 谷口 和子 (TANIGUCHI,Kazuko) [JP/JP]; 〒362-0021 埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業株式会社総合研究所内 Saitama (JP). 土橋 誠 (DOBASHI,Makoto) [JP/JP]; 〒362-0021 埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業株式会社総合研究所内 Saitama (JP).

- (74) 代理人: 羽鳥 修 (HATORI,Osamu); 〒107-0052 東京都港区赤坂一丁目8番6号 赤坂HKNビル6階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

非水電解液二次電池用負極及びその製造方法並びに非水電解液二次電池

技術分野

本発明は、非水電解液二次電池用負極に関し、更に詳しくはエネルギー密度が高く、リチウムを多量に吸蔵、脱蔵することができ、またサイクル寿命の向上した非水電解液二次電池を得ることができる負極に関する。また本発明は、該負極を備えた非水電解液二次電池に関する。

背景技術

現在、携帯電話やパーソナルコンピュータの二次電池には、リチウムイオン二次電池が主に使用されている。この理由は、同電池が他の二次電池と比較して高いエネルギー密度を有しているからである。近年の携帯電話やパーソナルコンピュータの多機能化に伴いこれらの消費電力が著しく増加しており、大容量の二次電池がますます必要となっている。しかし、現状の電極活物質を用いている限り、近い将来そのニーズに応えるのは困難となると予想される。

リチウムイオン二次電池の負極活物質には、一般にグラファイトが使用されている。現在では、グラファイトの5～10倍の容量ポテンシャルを有しているSn系合金やSi系合金の開発が活発になされている。例えば、Sn-Cu系合金のフレークをメカニカルアロイング法、ロール casting 法及びガスアトマイズ法を用いて製造することが提案されている (J. Electrochem. Soc., 148(5), A471-A481(2001))。またNi-Si系合金、Co-Si系合金をガスアトマイズ法などで製造することも提案されている (特開2001-297757号公報)。しかしながら、これらの合金は、容量は大きいものの不可逆容量が大きく、またサイクル寿命が短いという問題があり、未だ実用化には至っていない。

集電体として用いられている銅箔にスズを電解めっきして、負極用の電極に用いる試みもなされている（特開 2 0 0 1 - 6 8 0 9 4 号公報）。しかしながら、スズよりも容量ポテンシャルの大きいシリコンについては、シリコンが電解めっきできない元素であることから、これを含有したリチウムイオン二次電池用のめっき銅箔の開発は報告されていない。

先に述べた S i 系合金や S n 系合金、更には A l 系合金は、高い充放電容量を有する負極活物質であるが、充放電の繰り返しによってその体積が大きく変化し、それに起因して微粉化し集電体から剥離するという問題がある。そこで、S i や S i 合金を含む負極活物質と導電性金属粉末との混合物を導電性金属箔に塗布し、非酸化性雰囲気下で焼結することで、負極活物質の剥離を防止することが提案されている（特開平 1 1 - 3 3 9 7 7 7 号公報、特開 2 0 0 0 - 1 2 0 8 9 号公報、特開 2 0 0 1 - 2 5 4 2 6 1 号公報、特開 2 0 0 2 - 2 6 0 6 3 7 号公報）。またプラズマ C V D 法やスパッタリング法によって集電体上に S i の薄膜を密着性良く形成することで、該薄膜の剥離を防止することも提案されている（特開 2 0 0 0 - 1 8 4 9 9 号公報）。更に、S n や S i をベースとした多くの金属間化合物の開発が精力的に進められている（特開平 1 0 - 3 1 2 8 0 4 号公報、特開 2 0 0 1 - 2 4 3 9 4 6 号公報、特開 2 0 0 1 - 3 0 7 7 2 3 号公報）。しかしながら、これらの方法を用いても、充放電に伴う負極活物質の微粉化に起因する該負極活物質の集電体からの剥離を完全に防止することはできない。

この他に、リチウムと合金を作る金属元素を含有する層を形成し、この層の上に、リチウムと合金を作らない金属元素の層を形成してなる負極が提案されている（特開平 8 - 5 0 9 2 2 号公報）。この公報によれば、電池の充放電に起因して、リチウムと合金を作る金属元素を含有する層が微粉化することを、この構成の負極によって抑えることができる。しかしこの公報の実施例の記載によれば、最表面に形成

されているリチウムと合金を作らない金属元素の層はその厚みが50 nmと極めて薄いので、該層が、リチウムと合金を作る金属元素を含有する層の表面を十分に被覆していない可能性がある。その場合、リチウムと合金を作る金属元素を含有する層が電池の充放電に起因して微粉化すると、その脱落を十分に抑えることができない。逆にリチウムと合金を作らない金属元素の層が、リチウムと合金を作る金属元素を含有する層の表面を完全に被覆している場合、該層が、リチウムと合金を作る金属元素を含有する層へ電解液が流通することを妨げてしまい十分な電極反応が起こりづらくなってしまう。このような相反する機能を両立させる技術は未だ提案されていない。

これとは別に、リチウムイオン二次電池用の集電体として、表面に適度の凹凸を形成したものや、厚さ方向に貫通する微細孔を形成したものが知られている。例えば、厚み方向に貫通する連通孔が三次元網目構造をなして形成されている多孔質電解金属箔からなる集電体が提案されている（特開平8-236120号公報）。この金属箔は、ドラムカソード体の表面に金属を電析してその金属箔層を形成し、それをドラムカソード体から剥離して電解金属箔にする際に、剥離後に露出したドラムカソード体の表面に、少なくとも厚みが14 nmである酸化皮膜を形成し、その上に電解金属箔形成することで製造される。しかしこの金属箔の開孔率や開孔径は、ドラムカソード体に形成する酸化皮膜の厚さに依存し、しかもこの酸化皮膜は常に箔とともに少しずつ剥がれていくので、開孔率や開孔径の制御が困難である。また、開孔径が比較的小さい上に三次元網目構造を有しているので、箔の表裏にそれぞれ塗布される活物質ペーストどうしが直接接触することが難しい。従ってペーストと箔との密着性を向上させるには限界があると考えられる。

前記の金属箔の有する問題点を解決すべく、本出願人は先に、平面方向平均粒径1～50 μmの銅粒子を互いに平面的に接合するように電析

によって形成した多孔質銅箔であって、光透過率が0.01%以上であると共に、箔を形成する際に陰極面側であった表面の表面粗度とその反対側の表面の表面粗度との差がR_zで5～20μmの範囲にある多孔質銅箔を提案した（国際公開第00/15875号パンフレット参照）。

- 5 この銅箔をリチウムイオン二次電池の集電体として用いると、（イ）電解液が流通しやすくなり、限られた量の電解液を均一に活物質へ浸透させることができる、（ロ）充放電中におけるLiイオンや電子の授受を妨げにくくなる、（ハ）表面に適度の凹凸を有しているので、活物質との密着性に優れている、という有利な効果が奏される。しかしこの多孔
- 10 質銅箔の製造方法では、ドラム状カソード体に銅を電析した後、該カソード体から剥離された状態の該銅箔に各種の加工が施されることから、銅箔の状態が不安定になり、ハンドリング性が良好とは言えず、大量生産が容易ではない。また、この多孔質銅箔を集電体として用い、その各面に負極合剤を塗布してなる非水電解液二次電池用負極においては、リ
- 15 チウムの吸脱蔵に起因して負極活物質が脱落しやすくなり、サイクル特性が低下しやすいという問題がある。

発明の開示

- 従って本発明は、前述した種々の欠点を解消し得る非水電解液二次電池用負極及びこれを備えた非水電解液二次電池を提供することを目的とする。
- 20

本発明は、集電体の片面又は両面上に、リチウム化合物の形成能の低い導電性材料を含む活物質構造体が形成されており、該活物質構造体中にリチウム化合物の形成能の高い材料を含む活物質粒子が5～80重量%含まれていることを特徴とする非水電解液二次電池用負極を提供するものである。

25

また本発明は前記負極の好ましい製造方法として、

前記活物質粒子、導電性炭素材料、結着剤及び希釈溶媒を含むスラリーを、前記集電体表面に塗工し塗膜を乾燥させて活物質層を形成し、次いで該活物質層上に、リチウム化合物の形成能の低い前記導電性材料による電解めっきを行い表面被覆層を形成してなることを特徴とする非水電解液二次電池用負極の製造方法を提供するものである。

また本発明は前記負極の別の好ましい製造方法として、
前記活物質粒子、導電性炭素材料、結着剤及び希釈溶媒を含むスラリーを、前記集電体表面に塗工し塗膜を乾燥させて活物質層を形成し、次いで該活物質層上に、スパッター法、化学気相蒸着法、又は物理気相蒸着法を行いリチウム化合物の形成能の低い前記導電性材料による表面被覆層を形成してなることを特徴とする非水電解液二次電池用負極の製造方法を提供するものである。

また本発明の前記負極の更に別の好ましい製造方法として、
前記集電体の構成材料と異質の材料からなる被覆体を、キャリア箔上に0.001～1 μm の厚さで形成し、
その上に前記集電体の構成材料を電解めっきによって電析させて該集電体を形成し、

前記活物質粒子、導電性炭素材料、結着剤及び希釈溶媒を含むスラリーを、前記集電体表面に塗工し塗膜を乾燥させて活物質層を形成し、
前記活物質層上に、リチウム化合物の形成能の低い前記導電性材料による電解めっきを行い表面被覆層を形成し、
前記集電体を前記キャリア箔から剥離することを特徴とする非水電解液二次電池用負極の製造方法を提供するものである。

また本発明は、前記負極を備えてなることを特徴とする非水電解液二次電池を提供するものである。

図面の簡単な説明

図 1 は、本発明の負極の一実施形態の表面を示す電子顕微鏡写真像である。

図 2 は、本発明の負極の一実施形態の断面を示す電子顕微鏡写真像である。

図 3 は、本発明の負極の別の実施形態の断面を示す電子顕微鏡写真像である。

図 4 は、本発明の負極の更に別の実施形態の断面を示す電子顕微鏡写真像である。

図 5 (a) ないし図 5 (f) は、本発明の負極における集電体として用いられる多孔質金属箔の製造方法を示す工程図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明をその好ましい実施形態に基づき図面を参照しながら説明する。図 1 には、本発明の負極の一実施形態の表面の電子顕微鏡写真像が示されている。図 2 には、本発明の負極の一実施形態の断面の電子顕微鏡写真像が示されている。負極 1 は、集電体 2 の片面又は両面上に、リチウム化合物の形成能の低い導電性材料を含む活物質構造体 5 が形成されており、該活物質構造体 5 中にリチウム化合物の形成能の高い材料を含む活物質粒子が含まれてなるものである。具体的には図 2 に示すように、集電体 2 の片面又は両面上に、活物質の粒子の層（以下、活物質層という）3、及び該層 3 上に位置する表面被覆層 4 を具備する活物質構造体 5 が形成されている。

集電体 2 は、非水電解液二次電池の集電体となり得る金属から構成されている。特にリチウム二次電池の集電体となり得る金属から構成されていることが好ましい。そのような金属としては例えば銅、鉄、コバルト、ニッケル、亜鉛若しくは銀又はこれらの金属の合金などが挙げられる。これらの金属のうち銅若しくは銅合金又はニッケル若しくはニッケ

ル合金を用いることが特に好適である。銅を用いる場合、集電体は銅箔の状態 で用いられる。この銅箔は例えば銅含有溶液を用いた電解析出により得られ、その厚みは $2 \sim 100 \mu\text{m}$ 、特に $10 \sim 30 \mu\text{m}$ が望ましい。特に特開 2000-90937 号公報に記載の方法より得られた銅箔は、厚みが $12 \mu\text{m}$ 以下と極めて薄いことから好ましく用いられる。集電体 2 として電解金属箔を用いると、集電体 2 と活物質層 3 との密着性が向上するので好ましい。この理由は、電解金属箔の表面が適度な粗さを有するからである。

活物質層 3 は、リチウム化合物の形成能の高い材料を含む活物質粒子 7 を含む層である。該材料としては例えばシリコン系材料、スズ系材料、アルミニウム系材料、ゲルマニウム系材料を用いることができる。活物質粒子 7 は、粒径が最大粒径で表して好ましくは $50 \mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $20 \mu\text{m}$ 以下である。また活物質粒子 7 の粒径を D_{50} 値で表すと $0.1 \sim 8 \mu\text{m}$ 、特に $0.3 \sim 1 \mu\text{m}$ であることが好ましい。最大粒径が $50 \mu\text{m}$ 超であると、活物質粒子 7 の脱落が起こりやすくなり、電極の寿命が短くなる場合がある。粒径の下限值に特に制限はなく小さいほど好ましい。活物質粒子 7 の製造方法（その製造例については後述する）に鑑みると、下限値は $0.01 \mu\text{m}$ 程度である。活物質粒子 7 の粒径は、マイクロトラック、電子顕微鏡観察（SEM 観察）によって測定される。なお、本発明においては、前述の粒径を有する活物質粒子 7 のみが含まれていることが好ましいが、前述の粒径を超える粒径の活物質粒子 7 が、本発明の効果を損なわない範囲で少量含まれていることは何ら差し支えない。

活物質層 4 には空隙が存在していることが好ましい。この空隙の存在によって、活物質粒子 7 がリチウムを吸脱蔵して膨張収縮すること起因する応力が緩和される。この観点から、活物質層 4 における空隙の割合は $1 \sim 30$ 体積％程度、特に $5 \sim 30$ 体積％程度、とりわけ $5 \sim 9$ 体

積％程度であることが好ましい。空隙の割合は、電子顕微鏡マッピングによって求めることができる。空隙の割合をこのような範囲にするためには、例えば後述する方法で活物質層を形成した後、適切な条件下でプレス加工すればよい。

- 5 活物質層 3 中には活物質粒子 7 に加えて導電性炭素材料が含まれていることが好ましい。これによって活物質構造体 5 に電子伝導性が一層付与される。この観点から活物質層 3 中に含まれる導電性炭素材料の量は 0.1～20 重量％、特に 1～10 重量％であることが好ましい。導電性炭素材料は粒子の形態であることが好ましく、その粒径は 40 μm 以下、特に 20 μm 以下であることが、電子伝導性の一層付与の点から好ましい。該粒子の粒径の下限值に特に制限はなく小さいほど好ましい。該粒子の製造方法に鑑みると、その下限値は 0.01 μm 程度となる。導電性炭素材料としては、例えばアセチレンブラック、グラファイトなどが挙げられる。
- 10 表面被覆層 4 は活物質層 3 の表面を連続的に厚く被覆しており、活物質粒子 7 は負極表面に実質的に露出していない。表面被覆層 4 は活物質層 3 の表面をほぼ同じ厚さで被覆しているが、その一部 4a が活物質層 3 に入り込んでいる部分もある。また表面被覆層 4 が、活物質層 3 に入り込み更に集電体 2 にまで達している部分もある。更に表面被覆層 4 の構成材料が集電体 2 まで達し活物質層 3 の厚さ方向全体に浸透している部分もある。表面被覆層 4 の構成材料が活物質層 3 に入り込めば入り込むほど、負極全体の導電性が高まるので好ましい。また表面被覆層 4 の構成材料によって形成されたネットワーク構造が、活物質粒子 7 の膨張収縮に伴う脱落を防止するので好ましい。
- 15 活物質粒子 7 は表面被覆層 4 によって完全に被覆されている必要はなく、その一部が露出していてもよい。しかし、リチウムの吸脱蔵に起因
- 20
- 25

する活物質粒子 7 の微粉化によって該活物質粒子 7 が脱落することを防止する観点からは、活物質粒子 7 は表面被覆層 4 によって完全に被覆されていることが好ましい。活物質粒子 7 が表面被覆層 4 に完全に被覆されていたとしても、後述する微細空隙 6 から電解液及びリチウムが表面
5 被覆層 4 の内部にまで浸透して活物質粒子 7 と反応することができる。

活物質層 3 が表面被覆層 4 によって完全に被覆されている状態の負極の別の例を図 3 及び図 4 に示す。図 3 及び図 4 においては、銅からなる集電体 1 上に、シリコン-銅合金粒子を含む活物質層 3 が形成されており、活物質層 3 上には銅からなる表面被覆層 4 が位置している。活物質
10 層 3 は表面被覆層 4 によって完全に被覆されている。表面被覆層 4 には、その厚み方向に延びる微細な破断部が観察される。更に、活物質層 3 中の合金粒子間には空隙が観察される。図 3 においては、表面被覆層 4 の一部が活物質層 3 に入り込んでおり、合金粒子の表面が銅で被覆されていることが判る。一方、図 4 においては、表面被覆層 4 は活物質層
15 3 中にそれほど入り込んでおらず、両層 3, 4 は比較的明瞭に分かれている。図 3 及び図 4 におけるこのような形態の相違は、負極の製造方法に起因している。

活物質層 3 が表面被覆層 4 によって被覆されていることにより、本発明の負極を用いた二次電池は従来のものに比べて寿命が長くなる。活物質
20 粒子 7 が表面被覆層 4 中に閉じこめられているので、リチウムの吸脱蔵に起因して活物質粒子 7 が微粉化したとしても、表面被覆層 4 との電氣的接触が保たれる。その結果、電子伝導性が維持され、負極としての機能低下が抑えられる。更に負極の長寿命化も図られる。特に、表面被覆層 4 の一部が活物質層 3 に入り込んでい
25 ると、集電機能が一層効果的に保たれる。活物質をそのままの状態で集電体上に形成すると、リチウムの吸脱蔵に起因してこれが微粉化して集電体から孤立化してしまう。その結果、負極としての機能が低下し、不可逆容量の増大、充放電効率

の低下、短寿命化などの問題が生じてしまう。

表面被覆層 4 は、該被覆層 4 の酸化及び脱落の防止の点から、リチウム化合物の形成能の低い導電性材料からなる。そのような導電性材料としては例えば銅、銀、ニッケル、コバルト、クロム、鉄、インジウム及びこれらの金属の合金（例えば銅とスズとの合金）などが挙げられる。これらの金属のうち、リチウム化合物の形成能が特に低い金属である銅、銀、ニッケル、クロム、コバルト及びこれらの金属を含む合金を用いることが好ましい。また前記導電性材料として、導電性プラスチックや導電性ペーストなどを用いることもできる。「リチウム化合物の形成能が低い」とは、リチウムと金属間化合物若しくは固溶体を形成しないか、又は形成したとしてもリチウムが微量であるか若しくは非常に不安定であることを意味する。

表面被覆層 4 にはその表面に、該被覆層 4 の厚さ方向へ延びる微細空隙 6 が多数形成されている。微細空隙 6 は曲折しながら延びている。多数の微細空隙 6 のうちの一部は、表面被覆層 4 の厚さ方向へ延び活物質層 3 にまで達している。微細空隙 6 は、表面被覆層 4 を断面観察した場合にその幅が約 $0.1 \mu\text{m}$ から約 $30 \mu\text{m}$ 程度の微細なものである。微細であるものの、微細空隙 6 は非水電解液の浸透が可能な程度の幅を有していることが必要である。尤も非水電解液は水系の電解液に比べて表面張力が小さいことから、微細空隙 6 の幅が小さくても十分に浸透が可能である。

表面被覆層 4 を電子顕微鏡観察により平面視したときの微細空隙 6 の開孔面積は、平均して $0.1 \sim 100 \mu\text{m}^2$ 、特に $1 \sim 30 \mu\text{m}^2$ 程度であることが、非水電解液の十分な浸透を確保しつつ、活物質層 3 の脱落を効果的に防止し得る点から好ましい。また同様の理由により、表面被覆層 4 を電子顕微鏡観察により平面視したときに、どのような観察視野

をとっても、 $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ の正方形の視野範囲内に1～30個、特に3～10個の微細空隙6が存在していることが好ましい（この値を分布率という）。更に同様の理由により、表面被覆層4を電子顕微鏡観察により平面視したときに、観察視野の面積に対する微細空隙6の開孔面積の総和の割合（この割合を開孔率という）が0.1～10%、特に1～5%であることが好ましい。

図1に示す通り電子顕微鏡観察によって微細空隙6の有無は確認できるが、微細空隙6はその幅が極めて小さいことから、場合によっては電子顕微鏡観察でも明確にその存在の有無が判定できないことがある。そのような場合に微細空隙6の有無を判定する方法として、本発明では次の方法を採用している。微細空隙6の有無の判定対象となる負極を用いて電池を構成し充放電を一回行う。その後に負極断面を電子顕微鏡観察して、充放電前と断面構造が変化している場合には、充放電前の負極には微細空隙6が形成されていると判断する。充放電前と断面構造が変化している原因は、充放電前の負極に存在している微細空隙6を通じて非水電解液が活物質層3に到達し、非水電解液中のリチウムイオンと活物質粒子7との反応が起こった結果によるものだからである。

微細空隙6が形成されていることで、非水電解液が活物質層3へ十分に浸透することができ、活物質粒子7との反応が十分に起こる。また充放電によって活物質粒子7が微粉化することに起因する脱落は、先に述べた通り、活物質層3の表面を厚く被覆する表面被覆層4によって防止される。つまり活物質粒子7が表面被覆層4によって閉じこめられているので、リチウムの吸脱蔵に起因する活物質粒子7の脱落が効果的に防止される。また電氣的に孤立した活物質粒子7が生成することが効果的に防止され、集電機能が保たれる。その結果、負極としての機能低下が抑えられる。更に負極の長寿命化も図られる。特に、表面被覆層4の一部4aが活物質層3に入り込んでいると、集電機能が一層効果的に保た

れる。このように、本発明の負極を用いた二次電池はその単位体積当たり及び単位重量当たりのエネルギー密度が従来のものに比べて非常に大きくなり、しかも長寿命となる。

- 微細空隙 6 は、種々の方法で形成することが可能である。例えば、表面被覆層 4 を適切な条件下でプレス加工することによって形成することができる。特に好ましい方法は、後述するように表面被覆層 4 を電解めっきによって形成し、この形成と同時に微細空隙を形成する方法である。更に詳しくは、活物質層 3 は先に述べた通り活物質粒子 7 を含む層であることから、該活物質層 3 の表面はミクロの凹凸形状となっている。つまりめっきが成長しやすい活性サイトとそうでないサイトとが混在した状態となっている。このような状態の活物質層 3 上に電解めっきを行うと、めっきの成長にムラが生じ、表面被覆層 4 の構成材料の粒子が多結晶状に成長していく。結晶の成長が進み、隣り合う結晶がぶつかり、その部分に空隙が形成される。このようにして形成された空隙が多数連なることによって微細空隙 6 が形成される。この方法によれば微細空隙 6 はその構造が極めて微細になる。また、表面被覆層 4 の厚さ方向へ延びる微細空隙 6 を容易に形成することができる。更に、この方法によれば表面被覆層 4 にプレス加工などの外力が加わらないので、表面被覆層 4、ひいては負極 1 が損傷を受けることがない。
- 活物質粒子 7 の脱落を効果的に防止し且つ集電機能を十分に維持する観点から、表面被覆層 4 はその厚みが $0.3 \sim 50 \mu\text{m}$ 、特に $0.3 \sim 10 \mu\text{m}$ 、とりわけ $1 \sim 10 \mu\text{m}$ と厚いことが好ましい。表面被覆層 4 を厚く形成しても微細空隙 6 が形成されていることで、非水電解液の浸透は確実に確保される。活物質層 3 の厚みは $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、特に $3 \sim 40 \mu\text{m}$ であることが、負極容量の十分な確保の点から好ましい。表面被覆層 4 及び活物質層 3 を含む活物質構造体 5 の厚みは $2 \sim 100 \mu\text{m}$ 、特に $2 \sim 50 \mu\text{m}$ 程度であることが好ましい。更に負極全体の厚み

は2～200 μm 、特に10～100 μm であることが、電池の小型化及び高エネルギー密度化の点から好ましい。

活物質層3及び表面被覆層4を含む活物質構造体5中における活物質粒子7の量は5～80重量%であり、好ましくは10～50重量%、更に好ましくは20～50重量%である。活物質粒子7の量が5重量%未満では、電池のエネルギー密度を十分に向上させることが困難である。一方、80重量%超では活物質粒子7の脱落が起こりやすくなり、不可逆容量の増大、充放電効率の低下、短寿命化などの問題が生じてしまう。

活物質粒子7としては、例えばイ)シリコン単体又はスズ単体の粒子、ロ)少なくともシリコン又はスズの粒子と炭素の粒子との混合粒子、ハ)シリコン又はスズの粒子と金属の粒子との混合粒子、ニ)シリコン又はスズと金属との化合物粒子、ホ)シリコン又はスズと金属との化合物粒子と、金属の粒子との混合粒子、ヘ)シリコン単体又はスズ単体の粒子の表面に金属が被覆されてなる粒子などが挙げられる。これら各粒子はそれぞれ単独で或いはイ)～ヘ)の2種類以上を適宜組み合わせて用いることができる。ロ)、ハ)、ニ)、ホ)及びヘ)の粒子を用いると、イ)のシリコン単体又はスズ単体の粒子を用いる場合に比べて、リチウムの吸脱蔵に起因する活物質粒子7の微粉化が一層抑制されるという利点がある。この利点は特にホ)の粒子を用いた場合に顕著である。またシリコンを用いる場合には、半導体であり電子伝導性の乏しいシリコンに電子伝導性を付与できるという利点がある。

特に、活物質粒子7がロ)の少なくともシリコンと炭素との混合粒子からなる場合には、サイクル寿命が向上すると共に負極容量が増加する。この理由は次の通りである。炭素、特に非水電解液二次電池用負極に用いられているグラファイトは、リチウムの吸脱蔵に寄与し、300 mA h / g 程度の負極容量を有し、しかもリチウム吸蔵時の体積膨張が

非常に小さいという特徴を持つ。一方、シリコンは、グラファイトの10倍以上である4200mAh/g程度の負極容量を有するという特徴を持つ。反面シリコンは、リチウム吸蔵時の体積膨張がグラファイトの約4倍に達する。そこで、シリコンとグラファイトのような炭素とを所定の比率でメカニカルミリング法などを用い混合・粉碎して、粒径が約0.1~1μmの均質に混合された粉末とすると、リチウム吸蔵時のシリコンの体積膨張がグラファイトによって緩和されて、サイクル寿命が向上し、また1000~3000mAh/g程度の負極容量が得られる。シリコンと炭素との混合比率は、シリコンの量が10~90重量%であることが好ましい。一方、炭素の量は90~10重量%であることが好ましい。組成がこの範囲内であれば、電池の高容量化及び負極の長寿命化を図ることができる。なお、この混合粒子においては、シリコンカーバイドなどの化合物は形成されていない。

活物質粒子7がロ)の粒子からなる場合、該粒子は、シリコン又はスズ及び炭素に加えて他の金属元素を含む、3種以上の元素の混合粒子であってもよい。金属元素としてはCu、Ag、Li、Ni、Co、Fe、Cr、Zn、B、Al、Ge、In、V、Ti、Y、Zr、Nb、Ta、W、La、Ce、Pr、Pd及びNdからなる群から選択される1種類以上の元素が挙げられる。

活物質粒子7がハ)のシリコン又はスズと金属との混合粒子である場合、該混合粒子に含まれる金属としては、Cu、Ag、Li、Ni、Co、Fe、Cr、Zn、B、Al、Ge、Sn(但し、粒子7がスズを含む場合を除く)、Si(但し、粒子7がシリコンを含む場合を除く)、In、V、Ti、Y、Zr、Nb、Ta、W、La、Ce、Pr、Pd及びNdからなる群から選択される1種類以上の元素が挙げられる。これらの金属のうち、Cu、Ag、Ni、Co、Ceが好ましく、特に電子伝導性に優れ且つリチウム化合物の形成能の低さの点から、Cu、A

g、Niを用いることが望ましい。また前記金属としてLiを用いると、負極活物質に予め金属リチウムが含まれることになり、不可逆容量の低減、充放電効率の向上、及び体積変化率の低減によるサイクル寿命向上等の利点が生ずるので好ましい。ハ)の混合粒子においては、シリコン又はスズの量が30～99.9重量%、特に50～95重量%、とりわけ75～95重量%であることが好ましい。一方、銅を始めとする金属の量は0.1～70重量%、特に5～50重量%、とりわけ5～30重量%であることが好ましい。組成がこの範囲内であれば、電池の高容量化及び負極の長寿命化を図ることができる。

- 10 ハ)の混合粒子は例えば次に述べる方法で製造することができる。先ず、シリコン粒子又はスズ粒子及び銅を始めとする金属の金属粒子を混合し、粉砕機によってこれらの粒子の混合及び粉砕を同時に行う。粉砕機としてはアトライター、ジェットミル、サイクロンミル、ペイントシェイカ、ファインミルなどを用いることができる。これらの粉砕機を用いた粉砕は乾式及び湿式のどちらでもよいが、小粒径化の観点からは湿式粉砕であることが好ましい。粉砕前のこれらの粒子の粒径は2.0～5000 μ m程度であることが好ましい。粉砕機による混合及び粉砕によってシリコン又はスズと前記金属とが均一に混ざり合った粒子が得られる。粉砕機の運転条件を適切にコントロールすることで得られる粒子の
- 15 20 粒径を例えば40 μ m以下となす。これによってハ)の混合粒子が得られる。

活物質粒子7が、二)のシリコン又はスズと金属との化合物粒子である場合、該化合物は、シリコン又はスズと金属との合金を含み、1)シリコン又はスズと金属との固溶体、2)シリコン又はスズと金属との金属間化合物、或いは3)シリコン又はスズ単相、金属単相、シリコン又はスズと金属との固溶体、シリコン又はスズと金属との金属間化合物のうちの二相以上の相からなる複合体の何れかである。前記金属として

25

- は、ハ)の混合粒子に含まれる金属と同様のものを用いることができる。
- 二)の化合物粒子におけるシリコン又はスズと金属との組成は、ハ)の混合粒子と同様にシリコン又はスズの量が30～99.9重量%で、金属の量が0.1～70重量%であることが好ましい。更に好ましい組成
- 5 は、化合物粒子の製造方法に応じて適切な範囲が選択される。例えば該化合物が、シリコン又はスズと金属との二元系合金であり、該合金を後述する急冷法を用いて製造する場合、シリコン又はスズの量は40～90重量%であることが望ましい。一方、銅を始めとする金属の量は10～60重量%であることが好ましい。
- 10 前記化合物がシリコン又はスズと金属との三元系以上の合金である場合には、先に述べた二元系合金に更にB、Al、Ni、Co、Fe、Cr、Zn、In、V、Y、Zr、Nb、Ta、W、La、Ce、Pr、Pd及びNdからなる群から選択される元素が少量含まれていてもよい。これによって、微粉化が抑制されるという付加的な効果が奏される。
- 15 この効果を一層高めるため、これらの元素はシリコン又はスズと金属との合金中に0.01～10重量%、特に0.05～1.0重量%含まれていることが好ましい。

- 二)の化合物粒子が合金粒子である場合、該合金粒子は、例えば以下に説明する急冷法によって製造されることが、合金の結晶子が微細なサイズとなり且つ均質分散されることにより、微粉化が抑制され、電子伝導性が保持される点から好ましい。この急冷法においては、先ずシリコン又はスズと、銅を始めとする金属とを含む原料の溶湯を準備する。原料は高周波溶解によって溶湯となす。溶湯におけるシリコン又はスズと他の金属との割合は前述した範囲とする。溶湯の温度は1200～15
- 20 00℃、特に1300～1450℃とすることが急冷条件との関係で好ましい。鑄型鑄造法を用いてこの溶湯から合金を得る。即ち、該溶湯を銅製又は鉄製の鑄型に流し込んで、急冷された合金のインゴットを得
- 25

る。このインゴットを粉碎し篩い分けして、例えば粒径 $40\ \mu\text{m}$ 以下のものを本発明に供する。この鋳型鋳造法に代えてロール鋳造法を用いることもできる。即ち、溶湯を高速回転する銅製のロールにおける周面に対して射出する。ロールの回転速度は、溶湯を急冷させる観点から回転
5 数 $500 \sim 4000\ \text{rpm}$ 、特に $1000 \sim 2000\ \text{rpm}$ とすることが好ましい。ロールの回転速度を周速で表す場合には、 $8 \sim 70\ \text{m/sec}$ 、特に $15 \sim 30\ \text{m/sec}$ であることが好ましい。前述の範囲の温度の溶湯を、前述範囲の速度で回転するロールを用いて急冷することで、冷却速度は $10^2\ \text{K/sec}$ 以上、特に $10^3\ \text{K/sec}$ 以上とい
10 う高速になる。射出された溶湯はロールにおいて急冷されて薄体となる。この薄体を粉碎、篩い分けして例えば粒径 $40\ \mu\text{m}$ 以下のものを本発明に供する。この急冷法に代えて、ガスアトマイズ法を用い、 $1200 \sim 1500^\circ\text{C}$ の溶湯に、アルゴンなどの不活性ガスを $5 \sim 100\ \text{atm}$ の圧力で吹き付けて微粒化及び急冷して所望の粒子を得ることもでき
15 る。更に別法として、アーク溶解法やメカニカルミリングを用いることもできる。

活物質粒子が、ホ) のシリコン又はスズと金属との化合物粒子と、金属の粒子との混合粒子である場合、該化合物粒子としては、先に述べた
20 二) の化合物粒子と同様の粒子を用いることができる。一方、金属の粒子としては、先に述べたハ) の混合粒子に用いられる金属の粒子と同様のものを用いることができる。化合物粒子に含まれる金属元素と、金属の粒子を構成する金属元素とは同種でも異種でもよい。特に、化合物粒子に含まれる金属元素がニッケル、銅、銀又は鉄であり、金属の粒子を構成する金属元素がニッケル、銅、銀又は鉄であると、活物質層 3 中に
25 これらの金属のネットワーク構造が形成されやすくなる。その結果、電子伝導性の向上、活物質粒子 7 の膨張収縮による脱落の防止等という有利な効果が奏されるので好ましい。この観点から、化合物粒子に含まれ

る金属元素と金属の粒子を構成する金属元素とは同種であることが好ましい。ホ)の活物質粒子は、先に述べた二)の化合物粒子の製造方法と同様の方法によって先ず化合物粒子を得て、この化合物粒子と金属の粒子とを、先に述べたハ)の混合粒子の製造方法に従い混合することで得られる。化合物粒子中におけるシリコン又はスズと金属との割合は、先に述べた二)の化合物粒子中における両者の割合と同様とすることができる。また化合物粒子と金属の粒子との割合は、先に述べたハ)の混合粒子におけるシリコン又はスズの粒子と金属の粒子との割合と同様とすることができる。これら以外でホ)の活物質粒子に関して特に説明しない点については、先に述べたハ)の混合粒子又は二)の化合物粒子に関して詳述した説明が適宜適用される。

活物質粒子7が、ヘ)のシリコン単体又はスズ単体の粒子の表面に金属が被覆されてなる粒子(この粒子を金属被覆粒子という)である場合、被覆金属としては、先に述べたハ)や二)の粒子に含まれる金属、例えば銅などと同様のものが用いられる(但しLiを除く)。金属被覆粒子におけるシリコン又はスズの量は70~99.9重量%、特に80~99.9重量%、とりわけ85~95であることが好ましい。一方、銅を始めとする被覆金属の量は0.1~30重量%、特に1~20重量%、とりわけ5~15重量%であることが好ましい。金属被覆粒子は例えば無電解めっき法を用いて製造される。この無電解めっき法においては、先ずシリコン粒子又はスズ又は銅が懸濁されており且つ銅を始めとする被覆金属とを含むめっき浴を用意する。このめっき浴中において、シリコン粒子又はスズ粒子を無電解めっきして該粒子の表面に前記被覆金属を被覆させる。めっき浴中におけるシリコン粒子又はスズ粒子の濃度は400~600g/l程度とすることが好ましい。前記被覆金属として銅を無電解めっきする場合には、めっき浴中に硫酸銅、ロシエル塩等を含有させておくことが好ましい。この場合硫酸銅の濃度は6~9g/l、ロシ

エル塩の濃度は70～90 g/lであることが、めっき速度のコントロールの点から好ましい。同様の理由からめっき浴のpHは12～13、浴温は20～30℃であることが好ましい。めっき浴中に含まれる還元剤としては、例えばホルムアルデヒド等が用いられ、その濃度は15～30 cc/l程度とすることができる。

活物質粒子7がシリコン含有粒子である場合には、該シリコン含有粒子が前記イ)～ホ)のうちのどのような形態であっても、その平均粒径(D_{50})が0.1～10 μm であり、特に0.3～8 μm 、とりわけ0.8～5 μm であることが好ましい。つまりこの活物質粒子は小粒径の微細粒子である(以下、この活物質粒子を小粒径活物質粒子という)。小粒径活物質粒子を用いることで、負極からの活物質粒子の脱落が一層起こりにくくなり、負極の長寿命化が可能となる。更に詳細には、活物質粒子は、リチウムの吸蔵・放出時に著しい体積変化を伴うため、次第に微結晶化あるいは微粉化する。それに起因してクラックが発生し、一部の活物質粒子の電気化学的接触が失われる。このことは、二次電池として重要な特性である「充放電サイクル特性」の低下の要因となる。そこで当初から小粒径の微細粒子を負極に用いることにより、充放電時における粒子の更なる微粉化を抑制し、充放電サイクル特性を改善している。なお小粒径活物質粒子の平均粒径が前記の範囲の下限值未満となると、粒子の酸化が起こりやすくなる。またそのような微細粒子は製造コストが高いものとなる。小粒径活物質粒子の粒径は、レーザー回折散乱法、電子顕微鏡観察(SEM観察)によって測定される。

小粒径活物質粒子はその表面積が大きいことから、比較的大粒径の粒子(例えば数十 μm のもの)に比べて酸化されやすい。活物質粒子が酸化されることは、先に述べた「充放電サイクル特性」と同様に二次電池として重要な特性である「不可逆容量」増大の要因及び「充放電電流効率」低下の要因となる。具体的には、小粒径活物質粒子中に酸素が多量

に含まれていると、電気化学的にインターカレートされたりリチウムイオンが酸素原子と強固な結合を形成し、放電時にリチウムイオンが解離されなくなってしまう。従って、小粒径活物質粒子は、比較的大粒径の粒子よりも厳密に酸素濃度を管理する必要がある。具体的には小粒径活物質粒子は、含有している酸素の濃度が好ましくは2.5重量%未満とな
5 っており、更に好ましくは1.5重量%以下、一層好ましくは1重量%以下となっている。これに対して比較的大粒径の粒子は表面積が大きいことから、酸化に対してそれほどシビアになる必要がない。小粒径活物質粒子に含まれる酸素の濃度は低ければ低いほど好ましい。勿論酸素を全く含まないことが最も好ましいが、小粒径活物質粒子の製造方法
10 に鑑みると現在到達可能な酸素濃度の最低値は0.005重量%程度である。小粒径活物質粒子の酸素濃度は、測定対象試料の燃焼を伴うガス分析法によって測定される。

小粒径活物質全体での含有酸素濃度が前記の値未満であることに加えて、該小粒径活物質粒子は、粒子の最表面におけるS iの濃度が酸素の濃度の好ましくは1/2超となっており、更に好ましくは4/5以上、一層好ましくは10以上となっている。不可逆容量の増大及び充放電電
15 流効率の低下は、小粒径活物質粒子における最表面の酸素濃度に主として左右されることが本発明者らの検討の結果判明した。その理由は、最表面に存在する酸素は、二次電池の充電の際にリチウムと反応しやすく、電池の特性を劣化させる原因となるからである。そこで、粒子の最表面におけるS iの濃度と酸素の濃度との比率を前記のように規定したものである。小粒径活物質粒子における表面酸素濃度はX線光電子分光分析装置（ESCA）やオージェ電子分光分析装置（AES）などを始
20 めとする各種表面状態分析装置によって測定される。

なお、前記イ)～ホ)の何れの方法を用いる場合にも、酸素が混入しないような条件、例えば不活性ガス雰囲気下で小粒径活物質粒子を製造

することが好ましい。

小粒径活物質粒子が前記イ)～ホ)の何れであっても、該小粒径活物質粒子は所定の粉碎方法によって前述の範囲の平均粒径となされる。粉碎方法としては、乾式粉碎法及び湿式粉碎法が代表的なものである。乾式粉碎法においては例えばジェットミルなどが用いられる。一方、湿式粉碎法においては、ヘキサンやアセトンなどの有機溶媒を用いた粉碎溶媒中に粒子を分散させ、アルミナビーズやジルコニアビーズなどの粉碎媒体を用いて粒子を粉碎する。

この粉碎操作によって小粒径活物質粒子が酸化される場合が多い。そこで、粉碎操作後の小粒径活物質粒子（この粒子の平均粒径 D_{50} は $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ となっている）を、エッチング液を用いてエッチングして該粒子の表面に存在する酸化物を除去することが好ましい。これによって、小粒径活物質粒子全体の酸素濃度及び粒子最表面の酸素濃度を容易に前述した値以下とすることができる。エッチング液としては、例えばHF、バッファード酸、 NH_4F 、 KOH 、 NaOH 、アンモニア又はヒドラジンなどの水溶液が挙げられる。エッチングの程度は、エッチング液の種類や濃度、エッチング液の温度、エッチング時間などによって適宜制御できる。これにより、小粒径活物質粒子全体の酸素濃度及び粒子最表面の酸素濃度を容易に前述した範囲内とすることができる。但し、本工程において粒子表面の酸化物を完全に除去すべきではない。その理由は、酸化物を完全に除去された粒子は、大気に曝露されたときに急激に酸化されてしまうからである。そのため本工程では酸化物が適度に残留するようにエッチングの程度を調整することが好ましい。表面に酸化物が適度に残留している粒子は、エッチング後の該粒子の表面及び全体の酸素濃度を、大気に曝露された後でも概ね維持することができる。

例えばH Fでエッチングする場合、濃度1～50重量%程度のH F中に小粒径活物質粒子を投入し、室温で液を5～30分間程度攪拌することで、粒子最表面の酸素濃度を所望のレベルまで低下させることができる。K O HやN a O Hでエッチングする場合には、濃度1～40重量%
5 程度の水溶液中に小粒径活物質粒子を投入し、室温で液を5～120分間程度攪拌すればよい。アンモニアでエッチングする場合には、濃度1～20重量%程度の水溶液中に小粒径活物質粒子を投入し、室温で液を5～60分間程度攪拌すればよい。N H₄Fでエッチングする場合には、濃度1～50重量%程度の水溶液中に小粒径活物質粒子を投入し、室温
10 で液を5～60分間程度攪拌すればよい。ヒドラジンでエッチングする場合には、濃度1～50重量%程度の水溶液中に小粒径活物質粒子を投入し、室温で液を5～60分間程度攪拌すればよい。

以上説明した小粒径活物質粒子を含む負極は、充放電を繰り返しても活物質粒子の微細化・微粉化の影響が少ない。その結果、充放電効率が
15 改善され、また不可逆容量が低減し、充放電サイクル特性が向上する。また、小粒径活物質粒子中の酸素含有量を低下させることによっても、不可逆容量が低減し、また充放電効率が向上し、充放電サイクル特性が向上する。

小粒径活物質粒子はその表面が金属薄膜で被覆されていてもよい。金属
20 薄膜による被覆で小粒径活物質粒子の酸化が抑制され、不可逆容量の増大及び充放電電流効率の低下が効果的に防止される。また電子伝導性が向上し、充放電サイクル特性が一層改善される。

小粒径活物質粒子の酸化を効果的に抑制する観点及びL iとS iとの反応を効率的に行う観点から、金属薄膜はその厚みが0.005～4μ
25 m、特に0.05～0.5μmであることが好ましい。金属薄膜の厚みは例えばE S C AやA E Sによって測定される。

金属薄膜を構成する金属としては、リチウム形成能の低い金属を用いることが好ましい。そのような金属としては例えばNi、Cu、Co、Fe、Ag又はAuが用いられ、特に酸化防止の点から、Ni、Co、Ag、Auを用いることが好ましい。これらの金属はそれぞれ単体で又は2種以上の組み合わせからなる合金として用いることができる。

金属薄膜で被覆された小粒径活物質粒子においては、金属薄膜と小粒径活物質粒子との境界部における酸素濃度は、前述した小粒径活物質粒子に関して説明した通り、Siの濃度が酸素の濃度の1/2超となっている。なお、金属薄膜と小粒径活物質粒子との境界部は、金属薄膜で被覆された小粒径活物質粒子をAESによって分析し、金属薄膜を構成する金属の濃度が極小値となった部分と考える。

金属薄膜で被覆された小粒径活物質粒子の導電性を高める点からは、金属薄膜最表面の酸素濃度は低い方が好ましい。

金属薄膜で被覆された小粒径活物質粒子は好ましくは次の方法で製造される。まず、先に説明した小粒径活物質粒子の製造方法に従い、乾式粉碎法や湿式粉碎法によって粒子を所定の大きさに粉碎した後、該粒子の表面に存在する酸化物をエッチングにより除去する。エッチング後の粒子を十分に水洗し、次いで無電解めっき工程に付して、粒子表面に金属薄膜を被覆する。無電解めっきに先立ち、粒子表面に通常のセンシタイジング処理及びアクティベーション処理を施してもよい。無電解めっきの条件は、めっきする金属に応じて適宜適切に選択される。例えばNiめっきを行う場合の浴組成としては次のものが挙げられる。この場合、浴温は40～60℃程度とし、浴のpHは4～6程度とする。めっき時間は0.5～50分とする。

・ $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	15 ~ 35 g / l
・ $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	10 ~ 30 g / l
・ $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	15 ~ 35 g / l
・ $\text{NaC}_3\text{H}_5\text{O}_2$	5 ~ 15 g / l

- 5 小粒径活物質表面に形成される金属薄膜は粒子全体を完全に被覆していなくてもよい。例えば金属薄膜の厚さ方向に延びる多数の微細空隙が該金属薄膜に存在するように、該金属薄膜が粒子表面をほぼ均一に万遍なく被覆していてもよい。これにより、微細空隙を通じて電解液が小粒径活物質粒子の内部に到達するので、シリコン含有粒子が本来示す電気
- 10 化学的反應を確実に起こすことができる。或いは、金属薄膜は粒子を島状に被覆していてもよい。

- 次に、本発明の負極の好ましい製造方法について説明する。本製造方法においては先ず集電体の表面に塗工するスラリーを準備する。スラリーは、例えば活物質粒子、導電性炭素材料の粒子、結着剤及び希釈溶媒
- 15 を含んでいる。これらの成分のうち、活物質粒子及び導電性炭素材料の粒子については先に説明した通りである。結着剤としてはポリビニリデンフルオライド (PVDF)、ポリエチレン (PE)、エチレンプロピレンジエンモノマー (EPDM) などが用いられる。希釈溶媒としてはN-メチルピロリドン、シクロヘキサンなどが用いられる。

- 20 スラリー中における活物質粒子の量は14 ~ 40重量%程度とすることが好ましい。導電性炭素材料の粒子の量は0.4 ~ 4重量%程度とすることが好ましい。結着剤の量は0.4 ~ 4重量%程度とすることが好ましい。また希釈溶媒の量は60 ~ 85重量%程度とすることが好ましい。

- 25 このスラリーを集電体の表面に塗工して活物質層を形成する。集電体

は予め製造しておいてもよく、或いは本発明の負極の製造工程における一工程としてインラインで製造されてもよい。集電体がインラインで製造される場合、電解析出によって製造されることが好ましい。集電体へのスラリーの塗工量は、乾燥後の活物質層の膜厚が、最終的に得られる活物質構造体の厚みの1～3倍程度となるような量とすることが好ましい。スラリーの塗膜が乾燥して活物質層が形成された後、該活物質層が形成された集電体を、リチウム化合物の形成能の低い導電性材料を含むめっき浴中に浸漬し、その状態下に活物質層上に該導電性材料による電解めっきを行い表面被覆層を形成する。この方法を用いることで、表面被覆層に多数の微細空隙を容易に形成することができる。詳細には先に述べた通り活物質層3の表面はミクロの凹凸形状となっていて、めっきが成長しやすい活性サイトとそうでないサイトとが混在した状態となっている。このような状態の活物質層3上に電解めっきを行うと、めっきの成長にムラが生じ、表面被覆層4の構成材料の粒子が多結晶状に成長していく。結晶の成長が進み、隣り合う結晶がぶつかるとその部分に空隙が形成される。電解めっきの条件としては、例えば導電性材料として金属である銅を用いる場合、硫酸銅系溶液を用いるときには、銅の濃度を30～100 g/l、硫酸の濃度を50～200 g/l、塩素の濃度を30 ppm以下とし、液温を30～80℃、電流密度を1～100 A/dm²とすればよい。この電解条件を用いると、その一部が活物質層に入り込んだ表面被覆層、或いは集電体にまで達する表面被覆層ないしは活物質層全体に浸透した表面被覆層を容易に形成することができる。別の電解条件としてピロリン酸銅系溶液を用いることもできる。この場合には、銅の濃度2～50 g/l、ピロリン酸カリウムの濃度100～700 g/lとし、液温を30～60℃、pHを8～12、電流密度を1～10 A/dm²とすればよい。

このようにして活物質層上に表面被覆層が形成された後、活物質層を

表面被覆層ごとプレス加工してもよい。これによって活物質層を圧密化する。圧密化によって、活物質粒子及び導電性炭素材料の粒子の間の空隙を、表面被覆層を構成する導電性材料が埋め、活物質粒子及び導電性炭素材料の粒子が分散された状態となる。またこれらの粒子と表面被覆層とが密着して、電子伝導性が付与される。更に、活物質層に存在する空隙の程度が適度に調整され、活物質粒子リチウムを吸脱蔵して膨張収縮することに起因する応力が緩和される。十分な電子伝導性を得る観点から、プレス加工による圧密化は、プレス加工後の活物質層と表面被覆層との厚みの総和が、プレス加工前の90%以下、好ましくは80%以下となるように行うことが好ましい。プレス加工には、例えばロールプレス機を用いることができる。

本製造方法においては、活物質層上に電解めっきを行うに先立ち、該活物質層をプレス加工してもよい（このプレス加工を、先に述べたプレス加工と区別する意味で前プレス加工と呼ぶ）。前プレス加工を行うことで、活物質層と集電体との剥離が防止され、また活物質粒子が表面被覆層の表面に露出することが防止される。その結果、活物質粒子の脱落に起因する電池のサイクル寿命の劣化を防ぐことができる。前プレス加工の条件としては、前プレス加工後の活物質層の厚みが、前プレス加工前の活物質層の厚みの95%以下、特に90%以下となるような条件であることが好ましい。

なお本製造方法においては、表面被覆層の形成に電解めっきを用いたが、これに代えてスパッター法、化学気相蒸着法、又は物理気相蒸着法を用いることもできる。また表面被覆層が導電性箔の圧延によって形成されていてもよい。例えば金属箔の圧延やメッシュ金属箔の圧延、或いは導電性プラスチック箔の圧延によって形成されていてもよい。これらの方法を用いる場合には、先に述べたプレス加工の条件をコントロールして表面被覆層に微細空隙を形成する。

本発明の負極の別の好ましい製造方法について説明する。本製造方法においては分散めっき法を用いる。分散めっき法においては、活物質粒子が懸濁されており且つリチウム化合物の形成能の低い導電性材料を含むめっき浴を準備する。このめっき浴における活物質粒子の量は200
5 ~600 g/l、特に400~600 g/lであることが、十分な量の活物質粒子を活物質構造体中に取り込み得る点から好ましい。まためっき浴におけるリチウム化合物の形成能の低い導電性材料の濃度は、例えば導電性材料として金属である銅を用い、銅源として硫酸銅を用いる場合、銅の濃度を30~100 g/l、硫酸の濃度を50~200 g/l、
10 塩素の濃度を300 ppm以下、クレゾールスルホン酸の濃度を40~100 g/l、ゼラチンの濃度を1~3 g/l、βナフトールの濃度を0.5~2 g/lとすることが、めっき速度のコントロールの点や、活物質粒子からなる活物質層を十分に保持し得る厚みの表面被覆層を形成し得る点から好ましい。

15 次に、めっき浴中に集電体を浸漬し、その状態下に電解めっきを開始する。電解における電流密度は1~15 A/dm²程度であることが、めっき速度のコントロールの点から好ましい。めっき浴の温度は20℃前後の室温でよい。このめっきによってめっき浴中の金属が還元され表面被覆層が形成されると共に表面被覆層に被覆された活物質層が集電体
20 表面に形成される。活物質層の形成を均一に行うために、めっき浴を攪拌しながら電解を行ってもよい。

本発明に用いられる集電体に関しては先に説明した通りであるが、以下に述べる多孔質金属箔からなる集電体を用いることも好ましい。この多孔質金属箔（以下、単に金属箔ともいう）は微細孔を多数有するもの
25 である。この金属箔には、これをその厚み方向に貫通する微細孔及び途中で閉塞している微細孔の両方が存在している。両者のうち、本発明にいう微細孔とは金属箔を厚み方向に貫通する微細孔を意味する。しかし

このことは、本発明において、途中で閉塞している微細孔が存在する金属箔を排除するものではない。またそのような金属箔が好ましくないということを意味するものでもない。

この金属箔を集電体として用いると、該集電体を通じて電解液の流通
5 経路が十分に確保されることから、非水電解液二次電池の容量が一層高まり、また活物質がリチウムを吸脱蔵することに起因して電極から脱落することが一層効果的に防止され、サイクル特性が向上する。

金属箔における微細孔の直径は好ましくは $0.01 \sim 200 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $0.05 \sim 50 \mu\text{m}$ 、一層好ましくは $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ で
10 ある。微細孔の直径が $0.01 \mu\text{m}$ 未満では、非水電解液の流通を十分に確保することができないことがある。微細孔の直径が $200 \mu\text{m}$ 超では、後述する金属箔の厚みとの関係で、金属箔の強度が低下するおそれがある。また、リチウムの吸脱蔵に起因する活物質の脱落が起こりやすくなり、非水電解液二次電池のサイクル特性が低下するおそれがある。
15 なお、この金属箔においては、これを貫通するすべての微細孔が前記範囲の直径を有していることを要せず、金属箔の製造工程で不可避免的に発生する前記範囲外の直径の微細孔がごく少数存在していることは許容される。

前記の直径を有する微細孔は、金属箔のどの部位をとってみても、
20 1 cm^2 の面積内に好ましくは $5 \sim 10000$ 個、更に好ましくは $10 \sim 5000$ 個、一層好ましくは $100 \sim 2000$ 個の存在密度で存在している。微細孔の存在密度が $1 \text{ 個} / 1 \text{ cm}^2$ 未満では、十分な量の非水電解液を活物質に供給することができない場合がある。存在密度を $1000 \text{ 個} / \text{cm}^2$ 超とすることは、前述した微細孔の直径の上限値との関係で、金属箔の強度が低下するおそれがある。
25

微細孔の直径及び存在密度の測定方法は次の通りである。暗室にて金属箔の裏側から光を透過させ、その状態下に金属箔の写真を撮影する。その写真を画像解析することにより微細孔の直径及び存在密度を求める。

- 5 金属箔の厚みは好ましくは $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $2 \sim 20 \mu\text{m}$ 、一層好ましくは $3 \sim 10 \mu\text{m}$ である。金属箔の厚みが $1 \mu\text{m}$ 未満の場合、エネルギー密度が向上するので好ましいが、機械的強度が十分でなく、また製造が困難になることがある。厚みが $100 \mu\text{m}$ 超となると、貫通する微細孔を形成することが容易でなく、エネルギー密度を高めることが困難となることがある。また電解液の円滑な流通の妨げにもなる。

- 15 金属箔は各種金属材料から構成され得る。例えばCu、Ni、Co、Fe、Cr、Sn、Zn、In、Ag及びAuのうちの少なくとも1種類の金属を含む金属箔とすることができる。つまり、これらの金属の単体若しくはこれらの金属の二種以上の合金又はこれらに加えて他の元素を含む材料から金属箔を構成することができる。特にCu、Ni、Co、Fe、Cr、Auから構成することが、リチウムとの反応性が低い点から好ましい。

- 次に金属箔の好ましい製造方法について図5(a)～図5(f)を参照しながら説明する。先ず図5(a)に示すようにキャリア箔11を用意する。キャリア箔11の材質に特に制限はない。キャリア箔11は導電性であることが好ましい。この場合、導電性を有していれば、キャリア箔11は金属製でなくてもよい。しかし金属製のキャリア箔11を用いることで、金属箔の製造後にキャリア箔11を溶解・製箔してリサイクルできるという利点がある。金属製のキャリア箔11を用いる場合、
25 Cu、Ni、Co、Fe、Cr、Sn、Zn、In、Ag、Au、Al

及びTiのうちの少なくとも1種類の金属を含んでキャリア箔11が構成されていることが好ましい。キャリア箔11は、金属箔を製造するための支持体として用いられるものであることから、製造工程においてヨレ等が生じないような強度を有していることが好ましい。従ってキャリア箔11は、その厚みが10～50 μ m程度であることが好ましい。

次に図5(b)に示すように、キャリア箔11の一面に、被覆体12を所定の手段によって被覆する。被覆前にキャリア箔11に酸洗浄等の前処理を施し、その表面を清浄にしておくことが好ましい。被覆体12は、金属箔の形成面の電子伝導性を不均一な状態にすることで、金属箔に多数の微細孔を形成するために用いられる。被覆体12は、その厚みが0.001～1 μ m、特に0.002～0.5 μ m、とりわけ0.005～0.2 μ mとなるように形成されることが好ましい。この程度の厚みにすることで、被覆体12は、キャリア箔11の表面を不連続に、例えば島状に被覆することになるからである。被覆体12を不連続に形成することは、先に述べた直径や存在密度を有する微細孔を容易に形成する点から有利である。なお図5(b)においては、理解の助けとするため、被覆体12の大きさが強調されて描かれている。

被覆体12は、金属箔の構成材料と異質の材料からなる。これによって後述する剥離工程において、キャリア箔11から金属箔を首尾良く剥離することができる。特に被覆体12は、金属箔の構成材料と異質の材料であって、且つCu、Ni、Co、Mn、Fe、Cr、Sn、Zn、In、Ag、Au、C、Al、Si、Ti及びPdのうちの少なくとも1種類の元素を含んで構成されていることが好ましい。

被覆体12の形成方法に特に制限はない。例えば、後述する金属箔の形成方法との関係で、被覆体12の形成方法を選択することができる。具体的には、金属箔を電解めっきで形成する場合には、被覆体12も電

解めつきで形成することが製造効率等の点から好ましい。尤も他の方法、例えば無電解めつき、スパッタリング法、物理気相蒸着法（PVD）、化学気相蒸着法（CVD）、ゾルゲル法又はイオンプレーティング法によって被覆体12を形成することも可能である。

- 5 電解めつきによって被覆体12を形成する場合には、被覆体12の構成材料に応じて適切なめつき浴やめつき条件が選択される。例えば被覆体12をスズから構成する場合には、めつき浴として以下の組成を有するものや、ほうふっ化スズ浴を用いることができる。このめつき浴を用いる場合の浴温は15～30℃程度であり、電流密度は0.5～1.0 A/dm²程度であることが好ましい。

・ SnSO ₄	30～70 g/l
・ H ₂ SO ₄	60～150 g/l
・ クレゾールスルホン酸	70～100 g/l

- 先に述べた通り、被覆体12は、金属箔の形成面の電子伝導性を不均
15 一な状態にするために用いられる。従って、被覆体12の構成材料の電子伝導性がキャリア箔11の電子伝導性と大きく異なれば、被覆体12を形成することで金属箔の形成面の電子伝導性が直ちに不均一な状態になる。例えば被覆体12の構成材料としてカーボンを用いるような場合である。一方、被覆体12の構成材料として、キャリア箔11と同程度
20 の電子伝導性を有する材料、例えばスズ等を始めとする各種金属材料を用いた場合には、被覆体12の形成によっては、金属箔の形成面の電子伝導性が直ちに不均一な状態とはならない。そこで、そのような材料から被覆体12を構成する場合には、被覆体12が形成されたキャリア箔11を、乾燥状態下に含酸素雰囲気、例えば大気中にさらすことが好ま
25 しい。これによって被覆体12の表面（及びキャリア箔11の露出面）を酸化させる（図5（c）参照）。この操作によって、金属箔の形成面

の電子伝導性が不均一な状態になる。この状態下に後述する電解めっきを行うと、被覆体 1 2 の表面とキャリア箔 1 1 の露出面とで電析速度に差が生じ、先に述べた直径や存在密度を有する微細孔を容易に形成することができる。酸化の程度は本発明において臨界的ではない。例えば、

5 被覆体 1 2 が形成されたキャリア箔 1 1 を大気中に 1 0 ～ 3 0 分程度放置しておけば十分であることが本発明者らの検討によって判明した。尤も被覆体 1 2 が形成されたキャリア箔 1 1 を強制的に酸化させることは妨げられない。

被覆体 1 2 が形成されたキャリア箔 1 1 を、含酸素雰囲気さらすとき

10 きにこれを乾燥状態にする理由は、酸化を効率的に行うためである。例えば電解めっきによって被覆体 1 2 を形成した場合には、キャリア箔 1 1 をめっき浴から引き上げた後にドライヤ等を用いてこれを乾燥させ、次いで所定時間大気中に放置すればよい。被覆体 1 2 の形成方法としてスパッタリング法や各種蒸着法等の乾式法を用いる場合には乾燥操作は

15 不要であり、被覆体 1 2 の形成後、そのまま大気中に放置しておけばよい。

被覆体 1 2 を酸化させた後、図 5 (d) に示すように、その上に剥離剤 1 3 を施す。剥離剤 1 3 は、後述する剥離工程において、キャリア箔 1 1 から金属箔を首尾良く剥離するために用いられる。剥離剤 1 3 としては有機化合物を用いることが好ましく、特に窒素含有化合物又は硫黄含有化合物を用いることが好ましい。窒素含有化合物としては、例えば

20 ベンゾトリアゾール (BTA)、カルボキシベンゾトリアゾール (CBTA)、トリルトリアゾール (TTA)、N', N'-ビス (ベンゾトリアゾリルメチル) ユリア (BTD-U) 及び 3-アミノ-1H-1, 2, 4-トリアゾール (ATA) などのトリアゾール系化合物が好ましく用いられる。硫黄含有化合物としては、メルカプトベンゾチアゾール (MBT)、チオシアヌル酸 (TCA) および 2-ベンズイミダゾール

25

チオール（B I T）などが挙げられる。剥離剤を施す工程は、あくまでも、後述する剥離工程において、キャリア箔 1 1 から金属箔を首尾良く剥離するために行われるものである。従って、この工程を省いても多孔質な金属箔を形成することができる。

- 5 次に図 5（e）に示すように、剥離剤 1 3 を施した上に、金属箔の構成材料を電解めっきによって電析させて金属箔 1 4 を形成する。形成された金属箔 1 4 には、先に述べた直径の微細孔が、先に述べた存在密度で多数形成されている。なお図 5（e）においては、被覆体 1 2 の頂点の位置に微細孔が形成されているように描かれているが、これは便宜的なものであり、実際には、被覆体 1 2 の頂点の位置に必ず微細孔が形成される訳ではない。めっき浴やめっき条件は、金属箔の構成材料に応じて適切に選択される。例えば金属箔 1 4 を N i から構成する場合には、めっき浴として以下の組成を有するワット浴やスルファミン酸浴を用いることができる。これらのめっき浴を用いる場合の浴温は 4 0 ～ 7 0 ℃
- 10 程度であり、電流密度は 0 . 5 ～ 2 0 A / d m²程度であることが好ましい。

・ N i S O ₄ · 6 H ₂ O	1 5 0 ～ 3 0 0 g / l
・ N i C l ₂ · 6 H ₂ O	3 0 ～ 6 0 g / l
・ H ₃ B O ₃	3 0 ～ 4 0 g / l

- 20 以上の方法によって金属箔 1 4 を製造すれば、微細孔の直径や存在密度を制御することが容易である。この理由は次の通りである。前記の製造方法では、常に新しい面、即ち製造の度ごとに取り替えられるキャリア箔の表面に金属箔が電析されるので、当該面の状態を常に一定に保てるからである。

- 25 得られた金属箔 1 4 は、先に述べた通りその厚さが薄いものなので、

これを単独で取り扱うには不都合な場合が多い。そこで、金属箔 1 4 に対して所定の加工（例えば後述する活物質層の形成等）が完了するまで、金属箔 1 4 をキャリア箔 1 1 から剥離しないでおくことが好ましい。そして、所定の加工が完了した後に、図 5（f）に示すように金属箔 1 4 をキャリア箔 1 1 から剥離すればよい。キャリア箔 1 1 と金属箔 1 4 との間には、先に述べた通り剥離剤 1 3 が施されているので、キャリア箔 1 1 からの金属箔 1 4 の剥離は首尾良く行える。なお、図 5（f）では被覆体 1 2 がキャリア箔側に残っている状態が示されているが、被覆体 1 2 がキャリア箔側に残るか、金属箔側に残るかはまちまちである。剥離剤についても同様である。何れの場合であっても、被覆体及び剥離剤の使用量は僅かなので、金属箔に悪影響を及ぼすことはない。

以上の方法に代えて、金属箔 1 4 は次に述べる方法（以下、別法 1 という）によっても製造することができる。まず、炭素質材料の粒子を含む塗工液、例えばペーストなどを用意する。炭素質材料としては例えばアセチレンブラックなどを用いることができる。炭素質材料はその平均粒径 D_{50} （レーザー回折散乱法及び走査型電子顕微鏡観察の併用によって測定）が 2 ～ 200 nm、特に 10 ～ 100 nm 程度であることが、先に述べた直径や存在密度を有する微細孔を容易に形成し得る点から好ましい。この塗工液を所定の支持体上に塗布する。塗布厚さは 0.001 ～ 1 μm 、特に 0.05 ～ 0.5 μm 程度であることが好ましい。次いで塗膜上に、金属箔の構成材料を電解めっきによって電析させて金属箔を形成する。電解めっきの条件は先に述べた方法におけるそれと同様とすることができる。

支持体としては先に述べたキャリア箔が典型的なものとして挙げられるが、これに限られない。

金属箔の形成後には、該金属箔は支持体から剥離してもよく、或いは

剥離せずそのままにしてもよい。例えば後述する非水電解液二次電池用負極の製造にこの方法を適用する場合には、金属箔を剥離する必要はない。逆に金属箔を剥離する場合には、剥離性を良好にする観点から、炭素質材料を含むペーストを塗布した上に剥離剤を施し、その上に

5 金属箔を電析させることが好ましい。剥離剤としては先に述べた方法で用いられるものと同様のものを用いることができる。

別法1に代えて次に述べる方法（以下、別法2という）によっても金属箔を形成することができる。別法2においては、まず金属箔の構成材料を含むめっき浴を用意する。例えば金属箔をNiから構成する場合には、先に述べたワット浴やスルファミン酸浴を用意すればよい。このめ

10 っき浴に炭素質材料の粒子を加えて懸濁させる。炭素質材料としては別法1で用いられるものと同様のものを用いることができる。炭素質材料の粒径も別法1と同様とすることができる。めっき浴に懸濁させる炭素質材料の量は、0.5～50g/l、特に1～10g/l程度であること

15 が、先に述べた直径や存在密度を有する微細孔を容易に形成し得る点から好ましい。

めっき浴を攪拌して炭素質材料を懸濁させた状態下に、所定の支持体に対して電解めっきを行い金属箔の構成材料を電析させて金属箔14を得る。支持体としては別法1で用いたものと同様のものを用いることが

20 できる。金属箔の形成後の金属箔の取り扱いについても別法1と同様とすることができる。なお所望により剥離剤を施した支持体を用いることができる。これによって金属箔の剥離を首尾良く行うことができる。

多孔質金属箔14を用いた負極の製造方法は次の通りである。負極は、先に述べた金属箔の製造方法を利用して製造することができる。例

25 えば、まず図5(a)～(e)に示す方法に従い金属箔を製造する。次に、金属箔をキャリア箔から剥離しない状態で、金属箔上に活物質層を

形成する。活物質層は、例えば活物質の粒子や導電性材料の粒子を含むペーストを塗布することで形成される。活物質層が形成された金属箔を、リチウム化合物の形成能の低い導電性材料を含むめっき浴中に浸漬し、その状態下に活物質層上に該導電性材料による電解めっきを行い表面被覆層を形成する。最後に図5（f）に示すように金属箔をキャリア箔から剥離することで負極が得られる。

このようにして得られた本発明の負極は、公知の正極、セパレータ、非水系電解液と共に用いられて非水電解液二次電池となされる。正極は、正極活物質並びに必要により導電剤及び結着剤を適当な溶媒に懸濁し、正極合剤を作製し、これを集電体に塗布、乾燥した後、ロール圧延、プレスし、さらに裁断、打ち抜きすることにより得られる。正極活物質としては、リチウムニッケル複合酸化物、リチウムマンガン複合酸化物、リチウムコバルト複合酸化物等の従来公知の正極活物質が用いられる。セパレーターとしては、合成樹脂製不織布、ポリエチレン又はポリプロピレン多孔質フィルム等が好ましく用いられる。非水電解液は、リチウム二次電池の場合、支持電解質であるリチウム塩を有機溶媒に溶解した溶液からなる。リチウム塩としては、例えば、 LiClO_4 、 LiAlCl_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiSCN 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 等が例示される。

本発明は前記実施形態に制限されない。例えば集電体としては、多数の開孔を有するパンチングメタル若しくはエキスパンドメタル又は発泡ニッケルなどの金属発泡体を用いることができる。パンチングメタルやエキスパンドメタルを用いる場合には、開孔の面積は $0.0001 \sim 4 \text{ mm}^2$ 、特に $0.002 \sim 1 \text{ mm}^2$ 程度であることが好ましい。パンチングメタルやエキスパンドメタルを用いる場合には、開孔の部分に活物質層が優先的に形成され、形成された活物質層の表面及びパンチングメタルやエキスパンドメタルの表面に、表面被覆層が形成される。一方、金

属発泡体を用いる場合には、発泡体のセル内が活物質層で満たされ、該活物質層の表面及び金属発泡体の表面に、表面被覆層が形成される。

また図2ないし図4に示す断面写真像では、集電体2の一面にのみ活物質構造体5が形成された状態が示されているが、活物質構造体は集電体5の両面に形成されていてもよい。

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。しかしながら本発明の範囲はかかる実施例に制限されるものではない。以下の例中、特に断らない限り「%」は「重量%」を意味する。

〔実施例1-1〕

10 (1) 活物質粒子の製造

シリコン90%、ニッケル10%を含む1400℃の溶湯を、銅製の鑄型に流し込んで、急冷されたシリコン-ニッケル合金のインゴットを得た。このインゴットを粉砕し篩い分けして、粒径0.1~10 μ mのシリコン-ニッケル合金粒子を得た。このシリコン-ニッケル合金粒子
15 80%及びニッケル粒子(粒径30 μ m)20%を混合し、アトライターによってこれらの粒子の混合及び粉砕を同時に行った。これによってシリコン-ニッケル合金とニッケルとが均一に混ざり合った混合粒子を得た。この混合粒子の最大粒径は1 μ mであり、D₅₀値は0.8 μ mであった。

20 (2) スラリーの調製

以下の組成のスラリーを調製した。

- | | |
|---------------------------|-----|
| ・前記(1)で得られた混合粒子 | 16% |
| ・アセチレンブラック(粒径0.1 μ m) | 2% |
| ・結着剤(ポリビニリデンフルオライド) | 2% |
| 25 ・希釈溶媒(N-メチルピロリドン) | 80% |

(3) 活物質層の形成

調製されたスラリーを、厚さ $35\ \mu\text{m}$ の銅箔上に塗工し乾燥させた。乾燥後の活物質層の厚みは $60\ \mu\text{m}$ であった。乾燥後の活物質層を前プレス加工した。

5 (4) 表面被覆層の形成

活物質層が形成された銅箔を、以下の組成を有するめっき浴中に浸漬し、活物質層上に電解めっきを行った。

・ ニッケル	50 g / l
・ 硫酸	60 g / l
10 ・ 浴温	40 °C

表面被覆層の形成後、銅箔をめっき浴から引き上げ、次いで活物質層を表面被覆層ごとロールプレス加工し圧密化した。このようにして得られた活物質構造体の厚みは、電子顕微鏡観察の結果 $23\ \mu\text{m}$ であった。また化学分析の結果、活物質構造体における活物質粒子の量は 40% 、
15 アセチレンブラックの量は 5% であった。このようにして得られた負極について、電子顕微鏡観察で微細空隙の存在の有無を判定したところ、その存在が確認された。

〔実施例 1-2 ~ 1-4〕

活物質粒子として表 1-1 に示す組成のものを用いる以外は実施例 1
20 - 1 と同様にして負極を得た。得られた負極について、実施例 1-1 と同様の方法で微細空隙の存在の有無を判定したところ、その存在が確認された。

〔実施例 1-5〕

集電体として厚さ $35\ \mu\text{m}$ の銅箔上に $2\ \mu\text{m}$ のニッケルめっきを施し
25 た。このニッケルめっき上に実施例 1-1 と同様にして活物質層及び表

面被覆層を形成した。但し活物質層に含まれる活物質粒子として表 1 - 1 に示す組成のものを用いた。このようにして負極を得た。得られた負極について、実施例 1 - 1 と同様の方法で微細空隙の存在の有無を判定したところ、その存在が確認された。

5 〔実施例 1 - 6〕

集電体として厚さ 400 μm のニッケル発泡体を用いた。この発泡体における気泡の平均径は 20 μm であった。表 1 - 1 に示す組成の活物質粒子を含む以外は実施例 1 - 1 と同様のスラリーを調製し、該スラリーを発泡体に染み込ませた。この発泡体を、実施例 1 - 1 で用いためっき浴と同様の組成を有するめっき浴中に浸漬し、電解めっきを行い負極
10 を得た。得られた負極について、実施例 1 - 1 と同様の方法で微細空隙の存在の有無を判定したところ、その存在が確認された。

〔実施例 1 - 7〕

集電体として厚さ 40 μm の銅製エキスパンドメタルを用いた。この
15 エキスパンドメタルの各開孔の面積は 0.01 mm^2 であった。表 1 - 1 に示す組成の活物質粒子を含む以外は実施例 1 - 1 と同様のスラリーを調製し、該スラリーをエキスパンドメタルに染み込ませた。このエキスパンドメタルを、実施例 1 - 1 で用いためっき浴と同様の組成を有するめっき浴中に浸漬し、電解めっきを行い負極を得た。得られた負極に
20 ついて、実施例 1 - 1 と同様の方法で微細空隙の存在の有無を判定したところ、その存在が確認された。

〔比較例 1 - 1〕

粒径 10 μm のグラファイト粉末、結着剤 (P V D F) 及び希釈溶媒 (N - メチルピロリドン) を混練してスラリーとなし、厚さ 30 μm の
25 銅箔上に塗工し乾燥させた後プレス加工し負極を得た。プレス加工後のグラファイト塗膜の厚みは 20 μm であった。

〔比較例 1 - 2〕

グラファイト粉末に代えて粒径 $5\ \mu\text{m}$ のシリコン粒子を用いる以外は比較例 1 - 1 と同様にして負極を得た。

〔性能評価〕

- 5 実施例及び比較例で得られた負極を用いて以下の通り非水電解液二次電池を作製した。以下の方法で不可逆容量、充電時体積容量密度、10 サイクル時の充放電効率及び50 サイクル容量維持率を測定した。これらの結果を以下の表 1 - 1 に示す。

〔非水電解液二次電池の作製〕

- 10 対極として金属リチウムを用い、また作用極として前記で得られた負極を用い、両極をセパレーターを介して対向させた。更に非水電解液として LiPF_6 / エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶液 (1 : 1 容量比) を用いて通常の方法によって非水電解液二次電池を作製した。

15 〔不可逆容量〕

不可逆容量 (%) = $(1 - \text{初回放電容量} / \text{初回充電容量}) \times 100$
すなわち、充電したが放電できず、活物質に残存した容量を示す。

〔容量密度〕

初回の放電容量を示す。単位は mAh / g である。

20 〔10 サイクル時の充放電効率〕

10 サイクル時の充放電効率 (%) = $\text{10 サイクル目の放電容量} / \text{10 サイクル目の充電容量} \times 100$

〔50サイクル容量維持率〕

50サイクル容量維持率(%) = 50サイクル目の放電容量 / 最大放電容量 × 100

表1-1

活物質構造体													
	表面被覆層		活物質層							不可逆容量 (%)	容量密度 (mAh/g)	10%以上時 充放電効率 (%)	50%以上 容量維持率 (%)
	厚み (μm)	材質	厚み (μm)	活物質粒子			材質						
				粒径 D ₅₀ (μm)	活物質構造体中の 含有量 (wt%)								
実施例	1-1	3	Ni	20	0.8	40	[Si90/Ni10] (鑄造)80/Ni20			4	3100	99.9	98
	1-2	3	Ni	20	0.8	40	[Si90/Ni10] (鑄造)80/Cu20			5	3100	99.9	98
	1-3	3	Ni	20	0.8	40	[Si80/Cu20] (鑄造)80/Ni20			4	2800	99.9	97
	1-4	3	Ni	20	0.8	40	[Si80/Cu20] (鑄造)80/Cu20			5	2800	99.9	96
	1-5	3	Ni	20	0.8	40	[Si80/Ni20] (鑄造)80/Ni20			4	2800	99.9	99
	1-6	3	Ni	20	0.8	40	[Si80/Ni20] (鑄造)80/Ni20			4	2800	99.9	99
	1-7	3	Ni	20	0.8	40	[Si80/Ni20] (鑄造)80/Ni20			4	2800	99.9	99
比較例	1-1	---			10	80	ガラス付			10	310	99.7	100
	1-2	---			5	80	Si単独			60	2000	85.0	7

実施例

比較例

表 1 - 1 に示す結果から明らかなように、各実施例で得られた負極を用いた二次電池は、比較例の負極を用いた二次電池に比べて不可逆容量が低く、容量密度が高く、充放電効率及び容量維持率も高いことが判る。なお表には示していないが、実施例 1 - 1 ~ 1 - 7 で得られた負極の断面を電子顕微鏡観察したところ、図 2 に示す構造を有していた。

〔実施例 2 - 1〕

(1) スラリーの調製

以下の組成のスラリーを調製した。

	・スズ粒子 (粒径 D_{50} 値 $2 \mu\text{m}$)	16 %
10	・アセチレンブラック (粒径 $0.1 \mu\text{m}$)	2 %
	・結着剤 (ポリビニリデンフルオライド)	2 %
	・希釈溶媒 (N-メチルピロリドン)	80 %

(2) 塗膜の形成

調製されたスラリーを、厚さ $30 \mu\text{m}$ の銅箔上に塗工し乾燥させた。

15 乾燥後の塗膜の厚みは $60 \mu\text{m}$ であった。

(3) 被覆層の形成

塗膜が形成された銅箔を、以下の組成を有するめっき浴中に浸漬し、塗膜上に電解めっきを行った。

	・銅	$50 \text{ g} / \text{l}$
20	・硫酸	$60 \text{ g} / \text{l}$
	・浴温	40°C

被覆層の形成後、銅箔をめっき浴から引き上げ、次いで塗膜を被覆層ごとロールプレス加工し圧密化した。このようにして得られた被覆層の厚みは、電子顕微鏡観察の結果 $20 \mu\text{m}$ であった。また化学分析の結果、
25 被覆層におけるスズ粒子の量は 70 %、アセチレンブラックの量は 5 %

であった。

〔実施例 2 - 2 及び 2 - 3〕

被覆層をニッケル（実施例 2 - 2）、コバルト（実施例 2 - 3）から形成する以外は実施例 2 - 1 と同様にして負極を得た。

5 〔実施例 2 - 4〕

スズ 60%銅 40%を含む 1000℃の溶湯を、高速回転する銅製のロールにおける周面に対して射出した。ロールの回転速度は 1000 rpm であった。射出された溶湯はロールにおいて急冷されてスズ-銅合金の薄帯となった。このときの冷却速度は 10^3K/sec 以上であった。
10 た。この薄帯を粉碎及び篩い分けして粒径 0.1 ~ 10 μm の粒子を用いた。この合金粒子を用いる以外は実施例 2 - 1 と同様にして負極を得た。

〔実施例 2 - 5 及び 2 - 6〕

表 2 - 1 に示す組成のスズ-銅合金粒子を用いる以外は実施例 2 - 4
15 と同様にして負極を得た。

〔実施例 2 - 7 及び 2 - 8〕

表 2 - 1 に示す組成のスズ-ニッケル合金粒子を用いる以外は実施例 2 - 4 と同様にして負極を得た。

〔実施例 2 - 9 及び 2 - 10〕

20 表 2 - 1 に示す組成のスズ-銅-ニッケル合金粒子を用いる以外は実施例 2 - 4 と同様にして負極を得た。

〔実施例 2 - 11 ~ 2 - 16〕

急冷法で得られた表 2 - 1 に示す組成のスズ系三元合金粒子を用いる

以外は実施例 2 - 4 と同様にして負極を得た。

〔実施例 2 - 1 7〕

スズ粒子（粒径 $30\ \mu\text{m}$ ）90%及び銅粒子（粒径 $30\ \mu\text{m}$ ）10%
を混合し、アトライターによってこれらの粒子の混合及び粉碎を同時に
5 行った。これによってスズと銅とが均一に混ざり合った粒径 $0.1 \sim 10\ \mu\text{m}$ （ D_{50} 値 $2\ \mu\text{m}$ ）の混合粒子を得た。この混合粒子を用いる以外
は実施例 2 - 1 と同様にして負極を得た。

〔実施例 2 - 1 8 ~ 2 - 3 1〕

表 2 - 2 に示す組成及び粒径のスズ-銅混合粒子を用い且つ被覆層の
10 厚み及び被覆層中の混合粒子の含有量を同表に示す値とする以外は実施
例 2 - 1 7 と同様にして負極を得た。

〔実施例 2 - 3 2 ~ 2 - 3 9〕

表 2 - 2 に示す組成のスズ系混合粒子を用いる以外は実施例 2 - 1 7
と同様にして負極を得た。

15 〔実施例 2 - 4 0〕

スズ 75%銅 25%を含む 1000°C の溶湯を、高速回転する銅製の
ロールにおける周面に対して射出した。ロールの回転速度は $1000\ \text{rpm}$
であった。射出された溶湯はロールにおいて急冷されてスズ-銅合
金の薄帯となった。このときの冷却速度は $10^3\text{K}/\text{sec}$ 以上であっ
20 た。この薄帯を粉碎及び篩い分けして粒径 $0.1 \sim 10\ \mu\text{m}$ の合金粒子
を用いた。この合金粒子 99%及び銀粒子（粒径 $30\ \mu\text{m}$ ）1%を混合
し、アトライターによってこれらの粒子の混合及び粉碎を同時に行っ
た。これによってスズ-銅合金と銀とが均一に混ざり合った粒径 0.1
 $\sim 10\ \mu\text{m}$ （ D_{50} 値 $2\ \mu\text{m}$ ）の混合粒子を得た。この混合粒子を用いる
25 以外は実施例 2 - 1 と同様にして負極を得た。

〔実施例 2-41～2-48〕

表 2-3 に示すスズ-銅合金粒子と銀粒子又は銅粒子とを同表に示す割合で混合して混合粒子を得る以外は実施例 2-40 と同様にして負極を得た。

5 〔実施例 2-49〕

粒径 0.1～10 μm のスズ粒子が懸濁されており且つ硫酸銅及びロシエル塩を含むめっき浴中において、該スズ粒子を無電解めっきして該スズ粒子の表面に銅を被覆させて銅被覆スズ粒子を得た。めっき浴中におけるスズ粒子の濃度は 500 g/l、硫酸銅の濃度は 7.5 g/l、
10 ロシエル塩の濃度は 85 g/l であった。めっき浴の pH は 12.5、浴温は 25℃ であった。還元剤としてはホルムアルデヒドを用い、その濃度は 22 cc/l であった。これ以外は実施例 2-1 と同様にして負極を得た。

〔実施例 2-50～2-53〕

15 無電解めっきによって得られた表 2-3 に示す組成の銅被覆スズ粒子（実施例 2-50 及び 2-51）並びにニッケル被覆スズ粒子（実施例 2-52 及び 2-53）を用いる以外は実施例 2-41 と同様にして負極を得た。

〔比較例 2-1〕

20 グラファイト粉末に代えて粒径 5 μm のスズ粒子を用いる以外は比較例 1-1 と同様にして負極を得た。

〔性能評価〕

実施例及び比較例で得られた負極を用いて前述の通り非水電解液二次電池を作製した。前述の方法で不可逆容量、充電時体積容量密度、10
25 サイクル時の充放電効率及び 50 サイクル容量維持率を測定した。これらの結果を以下の表 2-1～表 2-3 に示す。

表2-1

	被覆層		負極活物質			不可逆容量 (%)	容量密度 (mAh/g)	10サイクル時 充放電効率 (%)	50サイクル時 容量維持率 (%)	
	厚み (μm)	めっき 材質	粒径 D ₅₀ (μm)	被覆層中 の含有量 (wt%)	材質*1 (活物質種類)					
実 施 例	2-1	20	Cu	2	70	Sn単独	9	950	99.6	99
	2-2	20	Ni	2	70	Sn単独	14	910	99.3	96
	2-3	20	Co	2	70	Sn単独	13	900	99.1	96
	2-4	20	Cu	2	70	Sn60/Cu40 (合金)	6	450	99.9	98
	2-5	20	Cu	2	70	Sn75/Cu25 (合金)	6	650	99.9	94
	2-6	20	Cu	2	70	Sn90/Cu10 (合金)	6	850	99.9	99
	2-7	20	Cu	2	70	Sn80/Ni20 (合金)	6	500	99.9	92
	2-8	20	Cu	2	70	Sn95/Ni5 (合金)	6	850	99.9	99

*1・・・数値は重量%を意味する。

表2-1 (続き)

	被覆層		負極活物質			不可逆容量 (%)	容量密度 (mAh/g)	10サイクル時 充放電効率 (%)	50サイクル時 容量維持率 (%)	
	厚み (μm)	めっき 材質	粒径 D ₅₀ (μm)	被覆層中の含有量 (wt%)	材質*1 (活物質種類)					
実施例	2-9	20	Cu	2	70	Sn80/Cu10/Ni10 (合金)	6	750	99.9	97
	2-10	20	Cu	2	70	Sn85/Cu10/Ni5 (合金)	6	800	99.9	97
	2-11	20	Cu	2	70	Sn80/Cu19.5/Al0.5 (合金)	8	870	99.9	92
	2-12	20	Cu	2	70	Sn80/Cu19.5/Ni0.5 (合金)	9	810	99.9	96
	2-13	20	Cu	2	70	Sn80/Cu19.5/Co0.5 (合金)	9	800	99.9	98
	2-14	20	Cu	2	70	Sn80/Cu19.5/Ti0.5 (合金)	8	820	99.9	94
	2-15	20	Cu	2	70	Sn80/Cu19.5/La0.5 (合金)	9	860	99.9	97
	2-16	20	Cu	2	70	Sn80/Cu19.5/Ce0.5 (合金)	9	860	99.9	98

*1・・・数値は重量%を意味する。

表2-2

	被覆層		負極活物質			不可逆 容量 (%)	容量 密度 (mAh/g)	10分/1時 充放電効率 (%)	50分/1時 容量維持率 (%)	
	厚み (μm)	めっき 材質	粒径 D ₅₀ (μm)	被覆層中 の含有量 (wt%)	材質*1 (活物質種類)					
実 施 例	2-17	20	Cu	2	70	Sn(90)+Cu(10) (混合粒子)	7	880	99.9	97
	2-18	20	Cu	0.5	70	Sn(90)+Cu(10) (混合粒子)	8	880	99.9	97
	2-19	20	Cu	10	70	Sn(90)+Cu(10) (混合粒子)	7	880	99.9	92
	2-20	20	Cu	0.2	70	Sn(90)+Cu(10) (混合粒子)	7	880	99.10	93
	2-21	20	Cu	1	70	Sn(90)+Cu(10) (混合粒子)	7	880	99.11	97
	2-22	20	Cu	5	70	Sn(90)+Cu(10) (混合粒子)	7	880	99.12	95
	2-23	20	Cu	20	70	Sn(90)+Cu(10) (混合粒子)	7	880	99.13	98
	2-24	20	Cu	2	30	Sn(90)+Cu(10) (混合粒子)	7	880	99.9	94
	2-25	20	Cu	2	50	Sn(90)+Cu(10) (混合粒子)	7	880	99.9	99
	2-26	5	Cu	1	70	Sn(90)+Cu(10) (混合粒子)	8	880	99.9	99
2-27	10	Cu	2	70	Sn(90)+Cu(10) (混合粒子)	7	880	99.9	96	

*1・・数値は重量%を意味する。

表2-2 (続き)

	被覆層		負極活物質				容量密度 (mAh/g)	10サイクル時 充放電効率 (%)	50サイクル時 容量維持率 (%)
	厚み (μm)	めっき 材質	粒径 D_{50} (μm)	被覆層中 の含有量 (wt%)	材質*1 (活物質種類)	不可逆 容量 (%)			
2-28	15	Cu	2	70	Sn(90)+Cu(10) (混合粒子)	7	880	99.9	97
2-29	20	Cu	2	70	Sn(60)+Cu(40) (混合粒子)	8	590	99.9	98
2-30	20	Cu	2	70	Sn(75)+Cu(25) (混合粒子)	8	740	99.9	98
2-31	20	Cu	2	70	Sn(95)+Cu(5) (混合粒子)	8	890	99.9	92
2-32	20	Cu	2	70	Sn(99)+Ag(1) (混合粒子)	5	900	99.9	93
2-33	20	Cu	2	70	Sn(95)+Ag(5) (混合粒子)	5	890	99.9	96
2-34	20	Cu	2	70	Sn(90)+Ag(10) (混合粒子)	5	870	99.9	94
2-35	20	Cu	2	70	Sn(80)+Ag(20) (混合粒子)	5	850	99.9	92
2-36	20	Cu	2	60	Sn(80)+Si(10) (混合粒子)	7	980	99.9	92
2-37	20	Cu	2	60	Sn(50)+Si(50) (混合粒子)	7	2500	99.9	93
2-38	20	Cu	2	60	Sn(50)+Si(40) +Cu(10) (混合粒子)	7	2200	99.9	96
2-39	20	Cu	2	60	Sn(50)+Si(40) +Cu(10) (混合粒子)	7	2200	99.9	97

実施例

*1・・・数値は重量%を意味する。

表2-3

	被覆層		負極活物質			不可逆容量 (%)	容量密度 (mAh/g)	10時間充放電効率 (%)	50時間容量維持率 (%)
	厚み (μm)	めっき材質	粒径 D ₅₀ (μm)	被覆層中の含有量 (wt%)	材質*1 (活物質種類)				
2-40	20	Cu	2	70	Sn75/Cu25(99) +Ag(1) (混合粒子)	5	690	99.9	94
2-41	20	Cu	2	70	Sn75/Cu25(95) +Ag(5) (混合粒子)	5	680	99.9	98
2-42	20	Cu	2	70	Sn75/Cu25(90) +Ag(10) (混合粒子)	5	670	99.9	99
2-43	20	Cu	2	70	Sn75/Cu25(80) +Ag(20) (混合粒子)	5	640	99.9	99
2-44	20	Cu	2	70	Sn75/Cu25(99) +Cu(1) (混合粒子)	5	680	99.9	93
2-45	20	Cu	2	70	Sn75/Cu25(95) +Cu(5) (混合粒子)	5	670	99.9	96
2-46	20	Cu	2	70	Sn75/Cu25(90) +Cu(10) (混合粒子)	5	620	99.9	97

実施例

*1・・・数値は重量%を意味する。

表2-3 (続き)

	被覆層		負極活物質			不可逆容量 (%)	容量密度 (mAh/g)	10 $\frac{1}{2}$ h時 充放電効率 (%)	50 $\frac{1}{2}$ h時 容量維持率 (%)
	厚み (μ m)	めっき 材質	粒径 D ₅₀ (μ m)	被覆層中 の含有量 (wt%)	材質*1 (活物質種類)				
実施例	2-47	20	Cu	2	70	Sn75/Cu25(80) +Cu(20) (混合粒子)	600	99.9	93
	2-48	20	Cu	2	70	Sn75/Cu25(60) +Cu40 (混合粒子)	450	99.9	94
	2-49	20	Cu	2	70	Sn80/Cu20 (無電解めっき)	790	99.9	99
	2-50	20	Cu	2	70	Sn95/Cu5 (無電解めっき)	910	99.9	98
	2-51	20	Cu	2	70	Sn99/Cu1 (無電解めっき)	930	99.9	96
	2-52	20	Cu	2	70	Sn99/Ni1 (無電解めっき)	900	99.9	96
	2-53	20	Cu	2	70	Sn99.5/Ni0.05 (無電解めっき)	930	99.9	95
比較例	2-1	めっき無し		5	80	Sn単独	950	95.0	7

*1・・・数値は重量%を意味する。

表 2 - 1 ~ 表 2 - 3 に示す結果から明らかなように、各実施例で得られた負極を用いた二次電池は、比較例の負極を用いた二次電池と同程度の不可逆容量、充放電効率及び容量維持率を示し、更に容量密度が比較例の二次電池よりも極めて高いことが判る。

5 〔実施例 3 - 1〕

(1) めっき浴の調製

以下の組成を有するめっき浴を調製した。

	・ シリコン粒子 (粒径 D_{50} 値 $5 \mu\text{m}$)	600 g / l
	・ 硫酸銅	50 g / l
10	・ 硫酸	70 g / l
	・ クレゾールスルホン酸	70 g / l
	・ ゼラチン	2 g / l
	・ β -ナフトール	1.5 g / l

(2) 分散めっき

- 15 シリコン粒子をめっき浴中にて懸濁させた状態下に、厚さ $30 \mu\text{m}$ の銅箔を 20°C のめっき浴中に浸漬し電解を行った。電流密度は $10 \text{ A} / \text{dm}^2$ であった。これによって、シリコン粒子が均一分散した活物質層上を被覆する銅からなる表面被覆層が形成された。電子顕微鏡観察の結果、活物質層及び表面被覆層を含む活物質構造体の厚みは $35 \mu\text{m}$ であ
- 20 った。化学分析の結果、活物質構造体におけるシリコン粒子の量は 30% であった。

〔実施例 3 - 2〕

(1) スラリーの調製

以下の組成のスラリーを調製した。

25	・ シリコン粒子 (粒径 D_{50} 値 $5 \mu\text{m}$)	16 %
	・ アセチレンブラック (粒径 $0.1 \mu\text{m}$)	2 %

- ・結着剤（ポリビニリデンフルオライド） 2 %
- ・希釈溶媒（N-メチルピロリドン） 80 %

（２）活物質層の形成

調製されたスラリーを、厚さ 30 μm の銅箔上に塗工し乾燥させた。

- 5 乾燥後の活物質層の厚みは 60 μm であった。

（３）表面被覆層の形成

活物質層が形成された銅箔を、以下の組成を有するめっき浴中に浸漬し、活物質層上に電解めっきを行った。

- ・銅 50 g / l
- 10 ・硫酸 60 g / l
- ・浴温 40 $^{\circ}\text{C}$

表面被覆層の形成後、銅箔をめっき浴から引き上げ、次いで活物質層を表面被覆層ごとロールプレス加工し圧密化した。このようにして得られた活物質構造体の厚みは、電子顕微鏡観察の結果 30 μm であった。

- 15 また化学分析の結果、活物質構造体におけるシリコン粒子の量は 35 %、アセチレンブラックの量は 5 % であった。

〔実施例 3-3 及び 3-4〕

被覆層をニッケル（実施例 3-3）、コバルト（実施例 3-4）から形成する以外は実施例 3-2 と同様にして負極を得た。

20 〔実施例 3-5〕

シリコン 50 % 銅 50 % を含む 1400 $^{\circ}\text{C}$ の溶湯を、銅製の鋳型に流し込んで、急冷されたシリコン-銅合金のインゴットを得た。このインゴットを粉砕し篩い分けして、粒径 0.1 ~ 10 μm のものを用いた。この合金粒子を用いる以外は実施例 3-2 と同様にして負極を得た。

〔実施例 3 - 6 ~ 3 - 8〕

表 3 - 1 に示す組成のシリコン-銅合金粒子を用いる以外は実施例 3 - 5 と同様にして負極を得た。

〔実施例 3 - 9 ~ 3 - 11〕

- 5 表 3 - 1 に示す組成のシリコン-ニッケル合金粒子を用いる以外は実施例 3 - 5 と同様にして負極を得た。

〔実施例 3 - 12 及び 3 - 13〕

表 3 - 1 に示す組成のシリコン-銅-ニッケル合金粒子を用いる以外は実施例 3 - 5 と同様にして負極を得た。

10 〔実施例 3 - 14〕

- シリコン粒子（粒径 $100\text{ }\mu\text{m}$ ）80%及び銅粒子（粒径 $30\text{ }\mu\text{m}$ ）20%を混合し、アトライターによってこれらの粒子の混合及び粉碎を同時に行った。これによってシリコンと銅とが均一に混ざり合った粒径 $2\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ （ D_{50} 値 $5\text{ }\mu\text{m}$ ）の混合粒子を得た。この混合粒子を用い
15 る以外は実施例 3 - 2 と同様にして負極を得た。

〔実施例 3 - 15 ~ 3 - 26〕

表 3 - 2 に示す組成及び粒径のシリコン-銅混合粒子を用い且つ活物質構造体の厚みを同表に示す値とする以外は実施例 3 - 1.4 と同様にして負極を得た。

20 〔実施例 3 - 27〕

粒径 $0.2\sim 8\text{ }\mu\text{m}$ のシリコン粒子が懸濁されており且つ硫酸銅及びロシエル塩を含むめっき浴中において、該シリコン粒子を無電解めっきして該シリコン粒子の表面に銅を被覆させて銅被覆シリコン粒子を得た。めっき浴中におけるシリコン粒子の濃度は 500 g/l 、硫酸銅の

濃度は $7.5 \text{ g} / 1$ 、ロシエル塩の濃度は $85 \text{ g} / 1$ であった。めっき浴の pH は 12.5、浴温は 25°C であった。還元剤としてはホルムアルデヒドを用い、その濃度は $22 \text{ cc} / 1$ であった。これ以外は実施例 3-2 と同様にして負極を得た。

5 〔実施例 3-28～3-31〕

無電解めっきによって得られた表 3-2 に示す組成の銅被覆シリコン粒子（実施例 3-28 及び 3-29）並びにニッケル被覆シリコン粒子（実施例 3-30 及び 3-31）を用いる以外は実施例 3-18 と同様にして負極を得た。

10 〔実施例 3-32～3-37〕

急冷法で得られた表 3-3 に示す組成のシリコン系三元合金粒子を用いる以外は実施例 3-5 と同様にして負極を得た。

 〔実施例 3-38〕

15 シリコン粒子（粒径 $10.0 \mu\text{m}$ ）2.0% 及びグラファイト粒子（ D_{50} 値 $2.0 \mu\text{m}$ ）8.0% を混合し、メカニカルミリングによってこれらの粒子の混合及び粉碎を同時に行った。これによってシリコンとグラファイトとが均一に混ざり合った粒径 $0.5 \mu\text{m}$ （ D_{50} 値）の混合粒子を得た。この混合粒子を用い且つ表面被覆層をニッケルから形成する以外は実施例 3-2 と同様にして負極を得た。

20 〔実施例 3-39～3-42〕

混合粒子の組成を表 3-3 に示す値とする以外は実施例 3-38 と同様にして負極を得た。

 〔実施例 3-43〕

シリコン 80%、銅 19%、リチウム 1% からなる合金粒子を用い且

つ表面被覆層をNiから構成する以外は実施例3-5と同様にして負極を得た。

〔性能評価〕

5 実施例及び比較例で得られた負極を用いて前述の通り非水電解液二次電池を作製した。前述の方法で不可逆容量、充電時体積容量密度、10サイクル時の充放電効率及び50サイクル容量維持率を測定した。これらの結果を以下の表3-1～表3-3に示す。

表3-1

	活物質構造体										不可逆容量 (%)	容量密度 (mAh/g)	10時間充放電効率 (%)	50時間容量維持率 (%)
	表面被覆層			シリコン系材料の活物質層										
	厚み (μm)	厚み (μm)	材質	粒径 D ₅₀ (μm)	活物質構造体中の含有量 (wt%)		材質							
3-1	30	5	Cu	25	5	30	Si単独		12	4010	99.6	95		
3-2	30	5	Cu	25	5	35	Si単独		9	4010	99.7	95		
3-3	30	5	Ni	25	5	35	Si単独		14	3700	99.5	96		
3-4	30	5	Co	25	5	35	Si単独		13	3600	99.5	96		
3-5	30	5	Cu	25	5	45	Si50/Cu50		5	2000	99.7	99		
3-6	30	5	Cu	25	5	40	Si60/Cu40		6	2400	99.7	99		
3-7	30	5	Cu	25	5	40	Si70/Cu30		6	2800	99.7	99		
3-8	30	5	Cu	25	5	38	Si80/Cu20		6	3200	99.7	99		
3-9	30	5	Cu	25	5	45	Si50/Ni50		6	500	99.7	99		
3-10	30	5	Cu	25	5	40	Si65/Ni35		6	800	99.7	99		
3-11	30	5	Cu	25	5	35	Si80/Ni20		6	1300	99.7	99		
3-12	30	5	Cu	25	5	40	Si60/Cu20/Ni20		6	2000	99.7	99		
3-13	30	5	Cu	25	5	40	Si70/Cu15/Ni15		6	2300	99.7	99		

実施例

実施例

表3-2

	活物質構造体							容量 密度 (mAh/g)	10サイクル時 充放電効率 (%)	50サイクル時 容量維持 率 (%)	
	表面被覆層		シリコン系材料の活物質層								
	厚み (μm)	材質	厚み (μm)	粒径 D ₅₀ (μm)	活物質構 造体中の 含有量 (wt%)	材質					
3-14	30	5	Cu	25	5	38	Si80/Cu20	7	3200	99.7	99
3-15	30	5	Cu	25	0.8	38	Si80/Cu20	8	3200	99.9	100
3-16	30	5	Cu	25	10	38	Si80/Cu20	7	3200	99.7	96
3-17	30	5	Cu	25	20	38	Si80/Cu20	7	3200	99.6	95
3-18	30	5	Cu	25	5	10	Si80/Cu20	7	3200	99.8	99
3-19	30	5	Cu	25	5	20	Si80/Cu20	7	3200	99.7	99
3-20	5	1	Cu	4	1	38	Si80/Cu20	8	3200	99.8	99
3-21	10	2	Cu	8	5	38	Si80/Cu20	7	3200	99.7	99
3-22	15	3	Cu	12	5	38	Si80/Cu20	7	3200	99.7	99
3-23	20	4	Cu	16	5	38	Si80/Cu20	7	3200	99.7	99
3-24	30	5	Cu	25	5	37	Si90/Cu10	8	3600	99.7	98
3-25	30	5	Cu	25	5	36	Si95/Cu5	8	3600	99.7	98
3-26	30	5	Cu	25	5	36	Si95/Ni5	9	3500	99.7	98
3-27	30	5	Cu	25	5	35	Si80/Cu20	5	3200	99.7	99
3-28	30	5	Cu	25	5	35	Si80/Cu20	5	3800	99.7	99
3-29	30	5	Cu	25	5	35	Si99/Cu1	6	3900	99.7	99
3-30	30	5	Cu	25	5	35	Si99/Ni1	11	3900	99.7	99
3-31	30	5	Cu	25	5	35	Si99.5/Ni0.05	7	4000	99.7	99

実施例

実施例

表3-3

	活物質構造体							不可逆容量 (%)	容量密度 (mAh/g)	10サイクル時 充放電効率 (%)	50サイクル時 容量維持率 (%)	
	表面被覆層		シリコン系材料の活物質層									
	厚み (μm)	厚み (μm)	材質	厚み (μm)	粒径 D ₅₀ (μm)	活物質構造体中の含有量 (wt%)	材質					
実施例	3-32	30	5	Cu	25	5	38	Si80/Cu19.5/Al0.5	8	3100	99.7	99
	3-33	30	5	Cu	25	5	38	Si80/Cu19.5/Ni0.5	9	3100	99.7	99
	3-34	30	5	Cu	25	5	38	Si80/Cu19.5/Co0.5	9	3000	99.7	99
	3-35	30	5	Cu	25	5	38	Si80/Cu19.5/Ti0.5	8	3100	99.7	99
	3-36	30	5	Cu	25	5	38	Si80/Cu19.5/La0.5	9	3060	99.7	99
	3-37	30	5	Cu	25	5	38	Si80/Cu19.5/Ce0.5	9	3070	99.7	99
	3-38	30	5	Ni	25	0.5	35	Si20/C80	6	1040	99.8	100
	3-39	30	5	Ni	25	0.5	35	Si40/C60	6	1740	99.8	97
	3-40	30	5	Ni	25	0.5	35	Si40/C40/Cu20	6	1600	99.8	97
	3-41	30	5	Ni	25	0.5	35	Si60/C40	7	2510	99.7	94
3-42	30	5	Ni	25	0.5	35	Si80/C20	8	3230	99.7	92	
3-43	30	5	Ni	25	5	38	Si80/Cu19/Li1	0	3200	100	100	

実施例

表 3 - 1 ~ 表 3 - 3 に示す結果から明らかなように、各実施例で得られた負極を用いた二次電池は、比較例の負極を用いた二次電池と同程度の不可逆容量、充放電効率及び容量維持率を示し、更に容量密度が比較例の二次電池よりも極めて高いことが判る。

5 産業上の利用可能性

- 本発明の非水電解液二次電池用負極によれば、従来の負極よりもエネルギー密度の高い二次電池を得ることができる。また本発明の非水電解液二次電池用負極によれば、活物質の集電体からの剥離が防止され、充放電を繰り返しても活物質の集電性が確保される。またこの負極を用いた二次電池は充放電を繰り返しても劣化率が低く寿命が大幅に長くなり、充放電効率も高くなる。
- 10

請 求 の 範 囲

1. 集電体の片面又は両面上に、リチウム化合物の形成能の低い導電性材料を含む活物質構造体が形成されており、該活物質構造体中にリチウム化合物の形成能の高い材料を含む活物質粒子が5～80重量%含まれて
5 ていることを特徴とする非水電解液二次電池用負極。
2. 前記活物質構造体が、前記活物質粒子を含む活物質層及び該活物質層上に位置する表面被覆層を有する請求の範囲第1項記載の非水電解液二次電池用負極。
3. リチウム化合物の形成能の高い前記材料が、スズ又はシリコンである
10 請求の範囲第1項記載の非水電解液二次電池用負極。
4. 前記活物質層中に導電性炭素材料が0.1～20重量%含まれている請求の範囲第2項記載の非水電解液二次電池用負極。
5. 前記表面被覆層の構成材料が、前記活物質層に入り込んでいるか、又は該材料が前記集電体にまで達している請求の範囲第2項記載の非水
15 電解液二次電池用負極。
6. 前記表面被覆層の構成材料が、前記活物質層全体に浸透している請求の範囲第2項記載の非水電解液二次電池用負極。
7. 前記表面被覆層に、該表面被覆層の厚さ方向へ延び且つ非水電解液の浸透が可能な微細空隙が多数形成されている請求の範囲第2項記載の
20 非水電解液二次電池用負極。
8. 前記活物質粒子が、シリコン又はスズ単体の粒子である請求の範囲第3項記載の非水電解液二次電池用負極。

9. 前記活物質粒子が、少なくともシリコン又はスズと炭素との混合粒子であり、該混合粒子が、10～90重量%のシリコン又はスズ及び90～10重量%の炭素を含む請求の範囲第3項記載の非水電解液二次電池用負極。

5 10. 前記活物質粒子が、シリコン又はスズと金属との混合粒子であり、該混合粒子が、30～99.9重量%のシリコン又はスズ並びに0.1～70重量%のCu、Ag、Li、Ni、Co、Fe、Cr、Zn、B、Al、Ge、Sn（但し、前記粒子がスズを含む場合を除く）、Si（但し、前記粒子がシリコンを含む場合を除く）、In、V、Ti、Y、Z
10 r、Nb、Ta、W、La、Ce、Pr、Pd及びNdからなる群から選択される1種類以上の元素を含む請求の範囲第3項記載の非水電解液二次電池用負極。

11. 前記活物質粒子が、シリコン化合物又はスズ化合物の粒子であり、該シリコン化合物又はスズ化合物の粒子が、30～99.9重量%のシリ
15 コン又はスズ並びに0.1～70重量%のCu、Ag、Li、Ni、Co、Fe、Cr、Zn、B、Al、Ge、Sn（但し、前記粒子がスズを含む場合を除く）、Si（但し、前記粒子がシリコンを含む場合を除く）、In、V、Ti、Y、Zr、Nb、Ta、W、La、Ce、Pr、Pd及びNdからなる群から選択される1種類以上の元素を含む請
20 求の範囲第3項記載の非水電解液二次電池用負極。

12. 前記活物質粒子が、シリコン化合物又はスズ化合物の粒子と金属粒子との混合粒子であり、

前記混合粒子は、30～99.9重量%のシリコン化合物又はスズ化合物の粒子並びに0.1～70重量%のCu、Ag、Li、Ni、Co、
25 Fe、Cr、Zn、B、Al、Ge、Sn（但し、前記化合物の粒子がスズを含む場合を除く）、Si（但し、前記化合物の粒子がシリコンを

含む場合を除く)、I n、V、T i、Y、Z r、N b、T a、W、L a、C e、P r、P d及びN dからなる群から選択される1種類以上の元素の粒子を含み、

前記化合物の粒子は、30～99.9重量%のシリコン又はスズ並び
5 に0.1～70重量%のC u、A g、L i、N i、C o、F e、C r、
Z n、B、A l、G e、S n（但し、前記化合物の粒子がスズを含む場
合を除く）、S i（但し、前記化合物の粒子がシリコンを含む場合を除
く）、I n、V、T i、Y、Z r、N b、T a、W、L a、C e、P r、
P d及びN dからなる群から選択される1種類以上の元素を含む請求の
10 範囲第3項記載の非水電解液二次電池用負極。

13. 前記活物質粒子が、シリコン単体又はスズ単体の粒子の表面に金
属が被覆されてなる粒子であり、該金属がC u、A g、N i、C o、F
e、C r、Z n、B、A l、G e、S n（但し、前記粒子がスズを含む
場合を除く）、S i（但し、前記粒子がシリコンを含む場合を除く）、
15 I n、V、T i、Y、Z r、N b、T a、W、L a、C e、P r、P d
及びN dからなる群から選択される1種類以上の元素であり、該粒子が
30～99.9重量%のシリコン又はスズ及び0.1～70重量%の該
金属を含む請求の範囲第3項記載の非水電解液二次電池用負極。

14. 前記活物質粒子は、その最大径が50 μ m以下である請求の範囲
20 第1項記載の非水電解液二次電池用負極。

15. 前記活物質粒子がシリコンを含み、平均粒径(D_{50})が0.1～
10 μ mであり、

前記活物質粒子は、酸素の濃度が2.5重量%未満で且つ最表面にお
けるシリコンの濃度が酸素の濃度の1/2超である請求の範囲第1項記
25 載の非水電解液二次電池用負極。

16. 前記表面被覆層が、Cu、Ag、Ni、Co、Cr、Fe及びInからなる群から選択される1種類以上の元素を含む請求の範囲第2項記載の非水電解液二次電池用負極。
17. 前記表面被覆層が電解めっきによって形成されている請求の範囲第2項記載の非水電解液二次電池用負極。
18. 前記表面被覆層がスパッター法、化学気相蒸着法、又は物理気相蒸着法によって形成されている請求の範囲第2項記載の非水電解液二次電池用負極。
19. 前記表面被覆層が導電性箔の圧延によって形成されている請求の範囲第2項記載の非水電解液二次電池用負極。
20. 前記導電性箔が金属箔又は導電性プラスチック箔である請求の範囲第19項記載の非水電解液二次電池用負極。
21. 前記活物質層は、前記活物質粒子を含むスラリーを前記集電体の表面に塗布することによって形成されている請求の範囲第2項記載の非水電解液二次電池用負極。
22. 前記表面被覆層はその厚みが0.3～50 μ mであり、前記活物質層はその厚みが1～100 μ mである請求の範囲第2項記載の非水電解液二次電池用負極。
23. 前記表面被覆層はその厚みが0.3～50 μ mであり、また前記活物質構造体はその厚みが2～100である請求の範囲第2項記載の非水電解液二次電池用負極。
24. 前記表面被覆層はその厚みが0.3～50 μ mであり、また電極

全体の厚みが $2 \sim 200 \mu\text{m}$ である請求の範囲第2項記載の非水電解液二次電池用負極。

25. 前記集電体が、直径 $0.01 \sim 200 \mu\text{m}$ の微細孔を多数有し、該微細孔の存在密度が $5 \sim 10000 \text{ 個}/\text{cm}^2$ で、厚さが $1 \sim 100$
5 μm である請求の範囲第1項記載の非水電解液二次電池用負極。

26. 前記集電体が、 $0.0001 \sim 4 \text{ mm}^2$ の多数の開孔を有するパンチングメタル若しくはエキスパンドメタルからなるか、又は金属発泡体からなる請求の範囲第1項記載の非水電解液二次電池用負極。

27. 前記集電体が電解金属箔からなる請求の範囲第1項記載の非水電
10 解液二次電池用負極。

28. 請求の範囲第4項記載の非水電解液二次電池用負極の製造方法であって、

前記活物質粒子、前記導電性炭素材料、結着剤及び希釈溶媒を含むスラリーを、前記集電体表面に塗工し塗膜を乾燥させて前記活物質層を形成し、次いで該活物質層上に、リチウム化合物の形成能の低い前記導電性材料による電解めつきを行い前記表面被覆層を形成してなることを特徴とする非水電解液二次電池用負極の製造方法。
15

29. 請求の範囲第4項記載の非水電解液二次電池用負極の製造方法であって、

20 前記活物質粒子、前記導電性炭素材料、結着剤及び希釈溶媒を含むスラリーを、前記集電体表面に塗工し塗膜を乾燥させて前記活物質層を形成し、次いで該活物質層上に、スパッター法、化学気相蒸着法、又は物理気相蒸着法を行いリチウム化合物の形成能の低い前記導電性材料による前記表面被覆層を形成してなることを特徴とする非水電解液二次電池

用負極の製造方法。

30. 請求の範囲第25項記載の非水電解液二次電池用負極の製造方法であって、

前記集電体の構成材料と異質の材料からなる被覆体を、キャリア箔上に0.001～1 μm の厚さで形成し、

その上に前記集電体の構成材料を電解めっきによって電析させて該集電体を形成し、

前記活物質粒子、前記導電性炭素材料、結着剤及び希釈溶媒を含むスラリーを、前記集電体表面に塗工し塗膜を乾燥させて前記活物質層を形成し、

前記活物質層上に、リチウム化合物の形成能の低い前記導電性材料による電解めっきを行い前記表面被覆層を形成し、

前記集電体を前記キャリア箔から剥離することを特徴とする非水電解液二次電池用負極の製造方法。

31. 請求の範囲第1項記載の非水電解液二次電池用負極を備えた非水電解液二次電池。

Fig.1

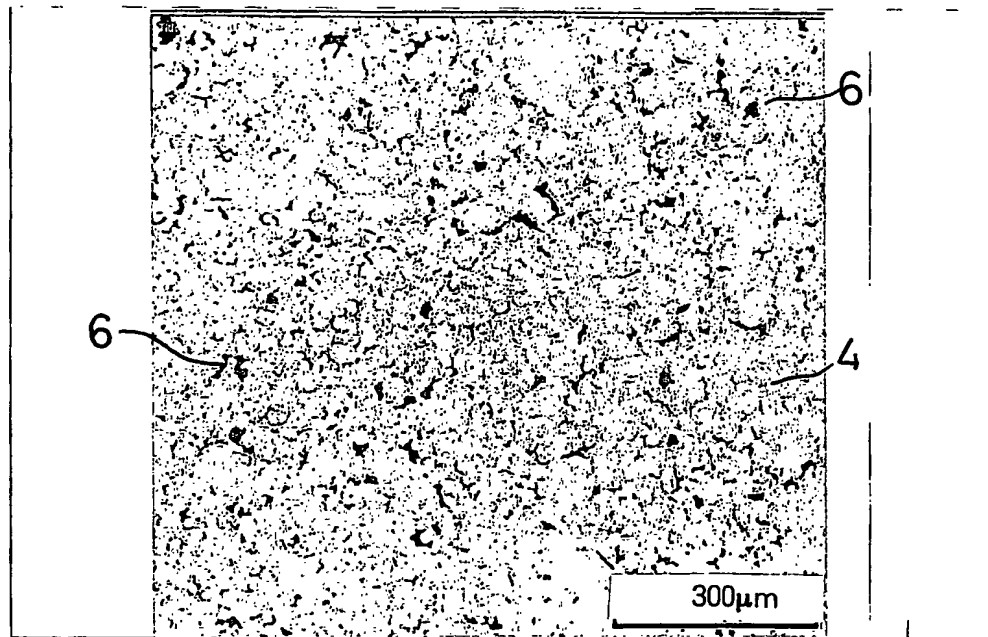


Fig.2

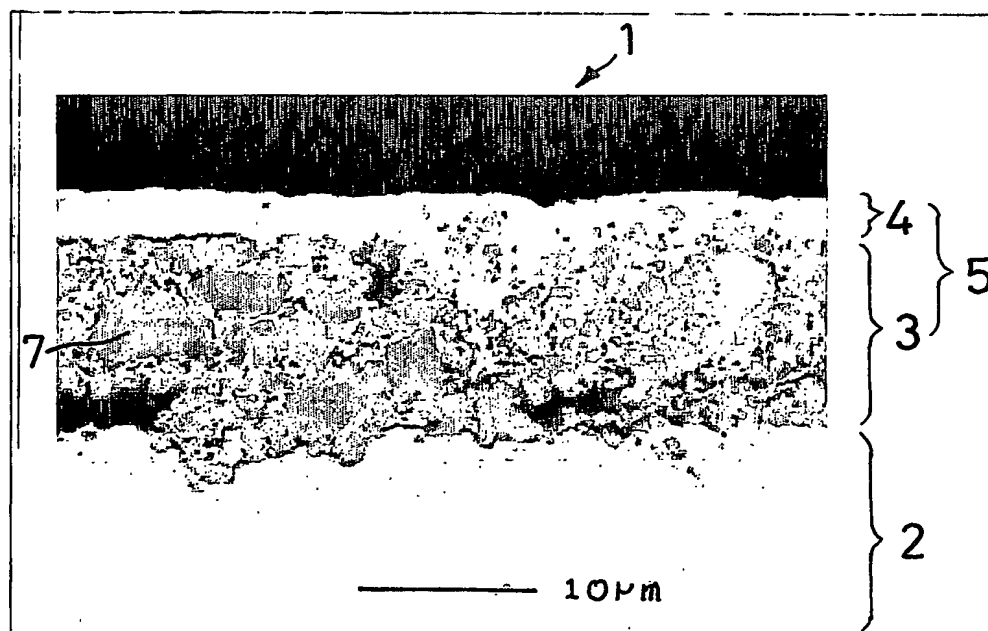


Fig.3

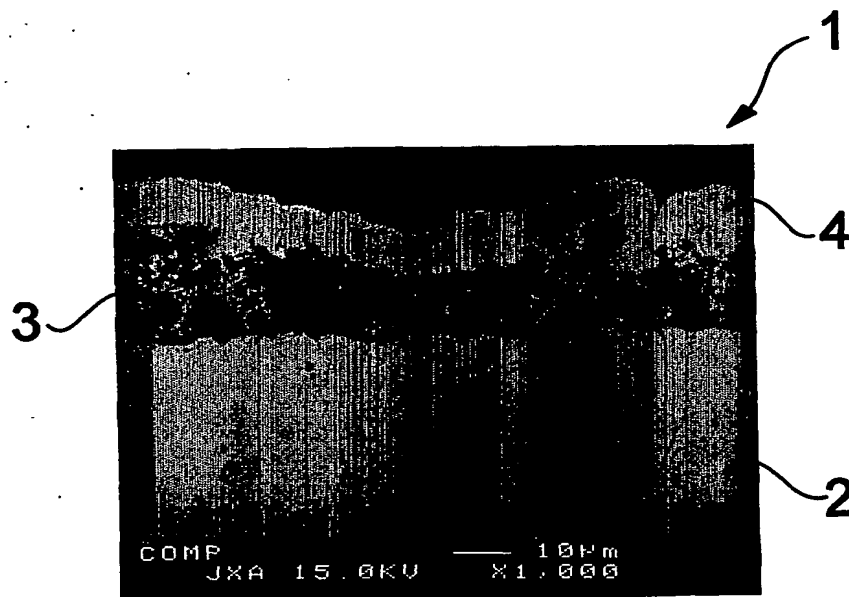
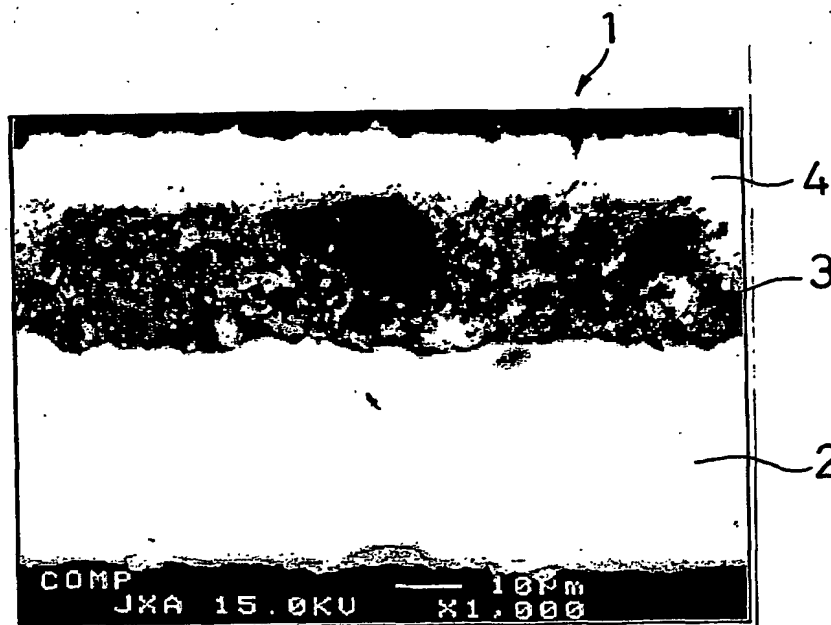
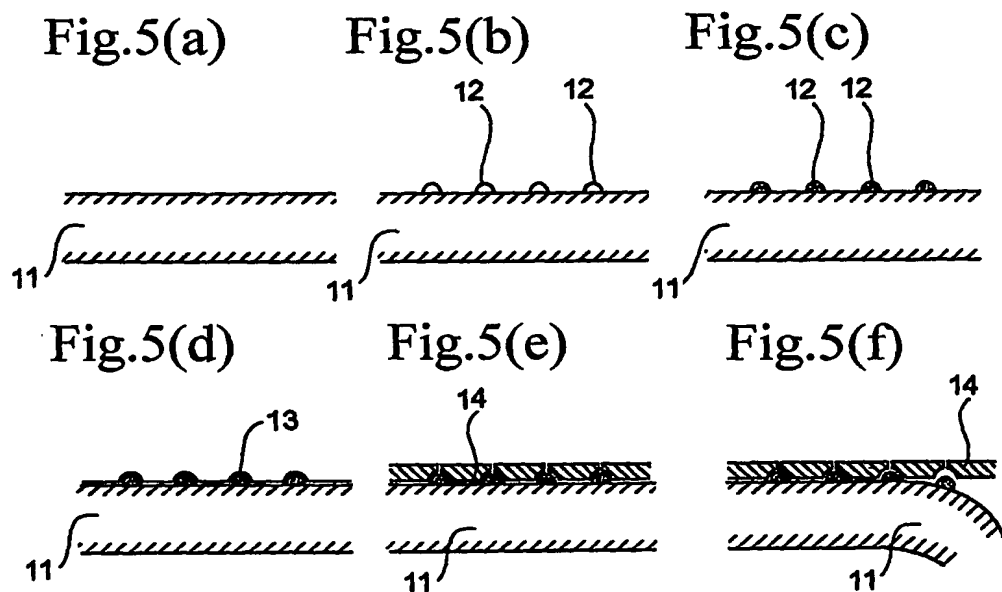


Fig.4





INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/15044

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ H01M/4/02, H01M4/38, H01M4/64, H01M4/04, H01M10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ H01M/4/02, H01M4/38, H01M4/64, H01M4/04, H01M10/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2002-260637 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 13 September, 2002 (13.09.02), Claim 1; Par. Nos. [0019], [0023] to [0024], [0040] to [0048], [0062] to [0064], [0078] & EP 1335438 A	1, 8, 10, 12, 14, 27, 31 25, 26 2-7, 9, 11, 13, 15-24, 28, 30
X Y A	JP 2002-110152 A (Toshiba Corp.), 12 April, 2002 (12.04.02), Claim 4; Par. Nos. [0054] to [0061], [0069] to [0070] (Family: none)	1, 12, 14, 27, 31 25, 26 1-11, 13, 15-24, 28, 31
Y	JP 10-195689 A (Fukuda Metal Foil & Powder Co., Ltd.), 28 July, 1998 (28.07.98), Par. Nos. [0001], [0011], [0012] (Family: none)	25

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
04 February, 2004 (04.02.04)

Date of mailing of the international search report
17 February, 2004 (17.02.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/15044

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 11-233116 A (Canon Inc.), 27 August, 1999 (27.08.99), Claim 5 (Family: none)	26
A	JP 2001-210315 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 03 August, 2001 (03.08.01), Full text (Family: none)	15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/15044

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

(see extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/15044

Continuation of Box No. II of continuation of first sheet(1)

Where a group of inventions is claimed, the requirement of unity of invention shall be fulfilled only when there is a special technical feature which links the group of inventions so as to form a single general inventive concept.

The technical matter described in claims 1, 8 and 31 cannot be a "special technical feature", because, for example, a prior art document, JP 2002-260637 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 13 September, 2002 (13.09.02), claim 1, Par. Nos. [0019], [0023] to [0024], [0040] to [0048], [0062] to [0064], [0078] teaches a lithium secondary cell having a negative electrode comprising a current collector and, formed on the surface thereof, a layer of a mixture of active material particles containing silicon or a silicon alloy and a powder of an electroconductive metal such as copper, wherein the powder of an electroconductive metal is mixed in an amount of 50 wt % or less.

Accordingly, it is clear that there is no "special technical feature" in the inventions according to claims 1 to 31, and therefore, this international application does not comply with the requirement of unity of invention.

As a result, "the scope of claims" in this international application describes at least four inventions classified into claim 1, claim 8, claim 31 and other claims.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ H01M4/02 H01M4/38 H01M4/64 H01M4/04
H01M10/40

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ H01M4/02 H01M4/38 H01M4/64 H01M4/04
H01M10/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2002-260637 A (三洋電機株式会社) 2002.09.13, 【請求項1】、【0019】、【0023】～【0024】、 【0040】～【0048】、【0062】～【0064】、 Y 【0078】 A & EP 1335438 A	1, 8, 10, 12, 14, 27, 31 25, 26 2-7, 9, 11, 13, 15-24, 28-30

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04.02.2004

国際調査報告の発送日

17.2.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

青木千歌子

4X

9351

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2002-110152 A (株式会社東芝) 2002. 04. 12, 【請求項4】 , 【0054】 ~ 【0061】 , 【0069】 ~ Y 【0070】 A (ファミリーなし)	1, 12, 14, 27, 31 25, 26 1-11, 13, 15-24, 28-31
Y	JP 10-195689 A (福田金属箔粉工業株式会社) 1998. 07. 28, 【0001】 , 【0011】 ~ 【0012】 (ファミリーなし)	25
Y	JP 11-233116 A (キャノン株式会社) 1999. 08. 27, 【請求項5】 (ファミリーなし)	26
A	JP 2001-210315 A (三洋電機株式会社) 2001. 08. 03, 全文 (ファミリーなし)	15

第 I 欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第 1 ページの 2 の続き)

法第 8 条第 3 項 (PCT 17 条(2) (a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であって PCT 規則 6.4(a) の第 2 文及び第 3 文の規定に従って記載されていない。

第 II 欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第 1 ページの 3 の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

(特別ページに続く)

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

請求の範囲に記載されている一群の発明が発明の単一性の要件を満たすためには、その一群の発明を単一の一般的発明概念を形成するように連関させる「特別な技術的特徴」の存在が必要である。

そして、請求の範囲1, 8及び31に記載された技術事項は、例えば先行技術文献であるJP 2002-260637 A(三洋電機株式会社) 2002.09.13, 【請求項1】, 【0019】, 【0023】～【0024】, 【0040】～【0048】, 【0062】～【0064】, 【0078】に、集電体表面上にケイ素またはケイ素合金を含む活物質粒子と銅などの導電性金属粉末の混合物の層を有する負極を備えたリチウム二次電池であって、導電性金属粉末の混合量が50wt%以下のものが教示されているから、「特別な技術的特徴」とはなり得ない。

そうすると、請求の範囲1乃至31に記載された発明には「特別な技術的特徴」が存在せず、この国際出願が発明の単一性の要件を満足しないことは明らかである。

そして、この国際出願の請求の範囲には、請求の範囲1, 8, 31, その他の請求の範囲に区分される少なくとも4つの発明が記載されていると認める。